Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

166. BAND, 2. HEFT
MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 14. FEBRUAR 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 166 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Korkisch, J., und A. Farag, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. II. Anreicherung des Zirkoniums als negativ geladener Sulfatkomplex am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 und seine Trennung von Thorium, Titan, Eisen, Aluminium und vielen anderen Elementen. Mit 5 Textabbildungen 81

Hochmann, K., und I. Bayer, Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung von Eisen(III)-ionen und ihre Anwendung zur Bestimmung von Oxytetracyclin. Mit 4 Textabbildungen 88

König, K.-H., und H. Berg, Der Nachweis von sek. β-Oxyäthylaminen durch Fluorescenz, Polarographie, Papierchromatographie und Thermochromie. Mit 3 Textabbildungen 92

Sturm, F. v., Die Reproduzierbarkeit polarographischer Messungen. Mit 4 Textabbildungen 100

Grubitsch, H., N. Özbil und K. Kluge, Zur titrimetrischen Bestimmung des Wolframations als Bleiwolframat. Mit 1 Textabbildung 114

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums

II. Anreicherung des Zirkoniums als negativ geladener Sulfatkomplex am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 und seine Trennung von Thorium, Titan, Eisen, Aluminium und vielen anderen Elementen

Von
J. Korkisch und A. Farag

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 29. August 1958)

1. Einleitung

Die zahlreichen bis jetzt veröffentlichten Methoden zur Anreicherung von Zirkonium an Anionen- und Kationenaustauschern beschränken sich im wesentlichen entweder auf die Trennung des Zirkoniums von Hafnium* oder auf die Abtrennung des Zirkoniums von einer relativ geringen Anzahl von Elementen**, so daß keine dieser Methoden zur Anreicherung des Zirkoniums aus komplizierten Gemischen von Fremdionen geeignet ist. Die Methoden beruhen meist auf den unterschiedlichen Stabilitäten der Chlorid-, Fluorid-, Oxalat- oder Citratkomplexe von Zirkonium einerseits und anderen Elementen anderseits.

Wir haben die vorliegende Arbeit unternommen, um eine rasche und quantitative Methode auszuarbeiten, die es ermöglicht, das Zirkonium von einer großen Anzahl von Kationen und Anionen abzutrennen und so der schon früher beschriebenen titrimetrischen Bestimmungsmethode zugänglich zu machen[11].

Zirkonium bildet in 0,1 n schwefelsaurer Lösung einen negativ geladenen Sulfatkomplex, der sehr fest vom stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Sulfatform) festgehalten wird. Die Elution wird mit 4 n Salzsäure durchgeführt und das Zirkonium im Eluat titrimetrisch bestimmt.

2. Lösungen und Reagentien

Ionenaustauscher. Amberlite IRA-400 (0,1—0,3 mm; Cl^-) wurde vor der Verwendung wie üblich gereinigt[21].

Zirkoniumstandardlösung. Eine genau gewogene Menge von analysenreinem $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ wurde in 0,1 n Schwefelsäure gelöst, so daß eine Zirkoniumkonzentration von 1 mg Zirkonium/ml entstand. Der Zirkoniumgehalt dieser Lösung wurde auf gravimetrischem Wege[29] überprüft.

* 2, 6, 8, 14, 16, 20, 26, 31.

** 1, 3, 7–10, 15, 17, 18, 22–24, 27, 28, 30.

Thoriumlösung. Durch mehrmaliges Verdampfen von Thoriumnitrat p.a. mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad wurde eine Thoriumchloridlösung hergestellt, die 25 mg Thorium/ml 1 n Salzsäure enthielt.

Farbstofflösung. Es wurde eine 0,1%ige wäßrige Lösung von Solochrom-Violett R verwendet[11]. Da die Farbstofflösung nur einige Tage haltbar ist, muß sie immer wieder frisch bereitet werden.

ÄDTA-Lösungen. Es wurde eine 0,001 m ÄDTA-Lösung benutzt, die durch entsprechendes Verdünnen einer 0,1 m Lösung hergestellt worden war. Ihre Aufbewahrung erfolgte in besonders vorbehandelten Hartglasflaschen[5]. 1 ml der 0,001 m ÄDTA-Lösung entspricht 91,22 μg Zirkonium bzw. 123,22 μg Zirkoniumdioxyd.

0,1%ige Zinn(II)-chloridlösung. Sie wurde durch Lösen von analysenreinem Zinn(II)-chlorid in 1 n Salzsäure hergestellt.

Weiter wurden angewendet wäßrige oder 0,1 n schwefelsaure Lösungen vieler Salze, 38—40%ige Flußsäure sowie Schwefelsäure- und Salzsäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen. Soweit möglich dienten zur Herstellung der Lösungen p.a.-Reagentien.

3. Apparaturen

Die Anreicherungs- und Trennungsoperationen wurden mit Ionenaustauschersäulen der von uns schon mehrmals beschriebenen Art[12, 13] unter Einhaltung der dort angegebenen Dimensionen durchgeführt.

4. Quantitative Bestimmung des Zirkoniums im Eluat

Das 4 n salzsaure Eluat wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbad soweit eingedampft, bis nur mehr die zirkoniumhaltige, vom Austauscher stammende Schwefelsäure überbleibt. Diese Lösung wird dann mit etwa 10—20 ml dest. Wasser in eine Platinschale gespült und die Lösung erneut auf dem Wasserbad eingedampft. Hierauf wird die Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und die Schale solange geglüht (1—2 min), bis alle vom Austauscher stammende organische Substanz entfernt ist. In die erkaltete Schale werden dann zur Auflösung des beim Glühen gebildeten Zirkoniumdioxyds einige Milliliter Flußsäure gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der aus Zirkoniumfluorid bestehende Rückstand wird hierauf in 10 ml 1 n Salzsäure, die portionenweise zugesetzt wird, unter gelindem Erwärmen gelöst und dabei gleichzeitig in einen kleinen Titrierkolben gebracht. Hierauf wird 1 Tropfen einer 1 n salzsauren 0,1%igen Zinn(II)-chloridlösung [zur Reduktion gegebenenfalls vorhandener Spuren an Eisen(III)-ionen] zugegeben, die Lösung auf dem Wasserbad kurz erwärmt und mit 0,5 ml der 0,1%igen Solochrom-Violett R-Lösung versetzt. Sind keine störenden Elemente (z. B. Wolfram oder Molybdän) zugegen, so muß die Lösung dieselbe orangegelbe Farbe wie eine auf dieselbe Art bereitete Leerlösung (Vergleichslösung) aufweisen. Zur heißen zirkoniumhaltigen Lösung werden dann ein oder mehrere Milliliter der 1 n salzsauren Thoriumchloridlösung zugefügt. Bei Anwesenheit von Zirkonium nimmt die Lösung eine rotviolette Farbe an. Hierauf wird das Zirkonium mit einer 0,001 m ÄDTA-Lösung in der heißen Lösung titriert[11].

5. Einfluß der Acidität auf die Zirkoniumadsorption

Das mit 50 ml 1 n Salzsäure eisenfrei gewaschene Harzbett wurde mit rund 50 ml dest. Wasser gewaschen und zur Überführung der Chloridform des Harzes in die Sulfatform solange mit 4 n Schwefelsäure behandelt, bis im Effluenten mit Silbernitrat keine Chloridionen mehr nachweisbar waren. Hierauf wurde das Harz mit 50 ml dest. Wasser gewaschen und das Harzbett mit einer Schwefelsäurelösung

derjenigen Normalität, die auch bei der darauffolgenden Sorption angewendet wurde, behandelt. Zu 100 ml einer Schwefelsäurelösung bestimmter Normalität wurden 0,4 ml der Zirkoniumstandardlösung, das ist 400 μg Zirkonium, zugegeben und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die Säule fließen gelassen. Anschließend wurde mit 30 ml einer Schwefelsäurelösung derselben Normalität nachgewaschen und das Zirkonium mit 100 ml 4 n Salzsäure eluiert und wie unter 4. beschrieben quantitativ bestimmt.

Die Ergebnisse einer Anzahl bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen und konstanter Zirkoniumkonzentration von 400 μg/100 ml Sorptionslösung durchgeführter Versuche sind aus Abb. 1, Kurve *I*, ersichtlich.

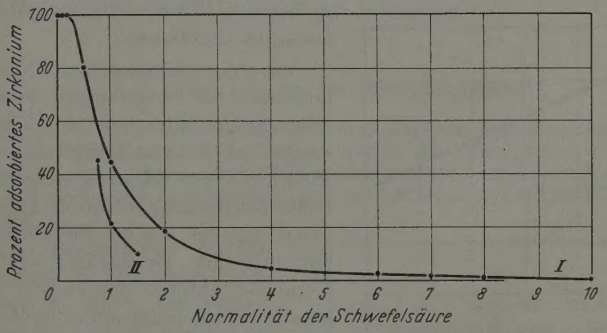


Abb. 1. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Adsorbierbarkeit von Zirkonium

Man erkennt, daß mit fallender Acidität die Adsorbierbarkeit des Zirkoniums sehr stark zunimmt. Im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 0,05 n Schwefelsäure wird Zirkonium quantitativ vom Harz festgehalten. Im folgenden ist daher nur mehr eine in diesem Bereich liegende Schwefelsäurekonzentration, und zwar 0,1 n Schwefelsäure verwendet worden. Die von Lister u. McDonald[16] bei den 3 von ihnen untersuchten Schwefelsäurekonzentrationen an De-Acidite FF gefundenen Werte sind in Abb. 1, Kurve *II*, wiedergegeben. Die Werte stimmen, wenn man die veränderten Versuchsbedingungen in Betracht zieht, mit unseren gut überein.

6. Einfluß von Anionen auf die Zirkoniumadsorption

a) Einfluß von Sulfationen

Zu 100 ml 0,1 n Schwefelsäure wurden 1 ml der Zirkoniumstandardlösung (1 mg Zirkonium) und 1 g Natriumsulfat gegeben und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die nach 5. vorbehandelte Säule fließen gelassen. Anschließend wurde mit 50 ml 0,1 n Schwefelsäure nachgewaschen und das Zirkonium mit 100 ml 4 n Salzsäure eluiert. Bei der nach 4. durchgeführten titrimetrischen Endbestimmung des Zirkoniums wurde dieses quantitativ wiedergefunden.

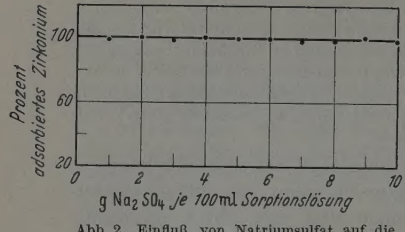


Abb. 2. Einfluß von Natriumsulfat auf die Adsorbierbarkeit von Zirkonium

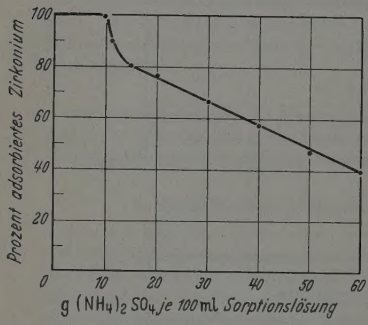


Abb. 3. Einfluß von Ammoniumsulfat auf die Adsorbierbarkeit von Zirkonium

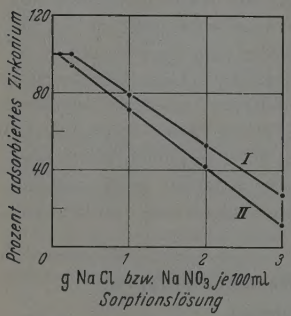


Abb. 4. Einfluß von Natriumchlorid und -nitrat auf die Adsorbierbarkeit von Zirkonium

Wie aus den in Abb. 2 wieder gegebenen Ergebnissen der mit Natriumsulfat durchgeführten Versuche hervorgeht, wird im gesamten Konzentrationsbereich von 0—10 g Na_2SO_4 das Zirkonium quantitativ festgehalten.

Eine andere bei viel höheren Sulfationenkonzentrationen mit Ammoniumsulfat durchgeführte Versuchsreihe lieferte die in Abb. 3 gezeigten Ergebnisse.

Von einer gewissen Sulfationenkonzentration angefangen nimmt also die Adsorbierkeit des Zirkoniums am Austauscher ab. Dieser Effekt, der der Wirkung steigender Schwefelsäurekonzentration ähnelt, hängt mit der mit der Sulfationenkonzentration gleichsinnig abnehmenden Stabilität des negativ geladenen Zirkoniumsulfatkomplexes zusammen.

b) Einfluß von Chloridionen

Diese Versuche wurden wie die unter a) beschriebenen durchgeführt, nur daß hier Natriumchlorid an Stelle von Natrium- bzw. Ammoniumsulfat angewendet wurde. Die mit 1 mg Zirkonium bei 4 verschiedenen Natriumchloridkonzentrationen erhaltenen Ergebnisse sind aus Abb. 4, Kurve 1, ersichtlich.

Ähnlich wie bei den Sulfationen nimmt also die Adsorption des Zirkoniums auch hier mit steigender Anionenkonzentration ab, jedoch ist der Chlorioneneinfluß um ein Vielfaches stärker als der Einfluß der Sulfationen. Eine quantitative Adsorption des Zirkoniums tritt erst unterhalb einer Natriumchloridkonzentration von 0,25 g/100 ml Lösung ein.

c) Einfluß von Nitrationen

Die Ergebnisse der mit 1 mg Zirkonium bei 5 verschiedenen Natriumnitratkonzentrationen, sonst wie unter a) und b) durchgeführten Versuche sind in Abb. 4, Kurve *II*, wiedergegeben. Wie daraus hervorgeht, haben Nitrationen einen noch größeren Einfluß auf die Adsorbierbarkeit des Zirkoniums als die Chloridionen. Die Adsorption ist nur dann quantitativ, wenn nicht mehr mehr als 0,1 g Natriumnitrat/100 ml Sorptionslösung zugegen ist.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Adsorption des Zirkoniums als negativ geladenem Sulfatkomplex am geringsten durch Sulfat- und am stärksten durch Nitrationen beeinflußbar ist.

7. Ermittlung der Durchbruchskapazität

Zu 100 ml 0,1 n Schwefelsäure gab man 3 ml der Zirkoniumstandardlösung (3 mg Zirkonium) und ließ die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die nach 5. vorbehandelte Säule fließen. Anschließend wurde mit etwa 30 ml 0,1 n Schwefelsäure nachgewaschen und das Zirkonium mit 100 ml 4 n Salzsäure eluiert.

Die Bestimmung des Zirkoniums im Eluat ergab, daß dieses zu 100% am Austauscher festgehalten und bei der Elution mit 4 n Salzsäure quantitativ in das Eluat übergegangen war. Im Effluenten selbst wurde keine Spur Zirkonium gefunden. Mittels einer Anzahl analog mit verschiedenen Zirkoniummengen durchgeführter Versuche konnte die auf Abb. 5 graphisch dargestellte Durchbruchskapazität der von uns verwendeten Ionenaustauschersäulen ermittelt werden.

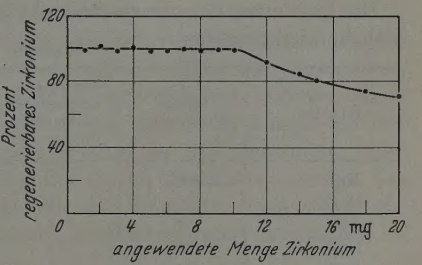


Abb. 5. Durchbruchskapazität der Austauschersäulen

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen bis zu 10 mg Zirkonium/100 ml 0,1 n Schwefelsäure quantitativ vom Austauscher festgehalten werden; d. h. die Durchbruchskapazität beträgt 10 mg Zirkonium. Ebenso ist festgestellt worden, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 g Natriumsulfat die Durchbruchskapazität nicht verringert wird. Ebensowenig wird sie durch gegebenenfalls gleichzeitig anwesende Fluoridionen verändert, wie aus einem Versuch hervorgeht, bei dem in der 100 ml 0,1 n schwefelsauren Sorptionslösung neben den 10 mg Zirkonium und 1 g Natriumsulfat noch 0,5 g Natriumfluorid anwesend sind.

8. Einfluß der Salzsäurekonzentration bei der Elution

Da nach Huffman, Iddings u. Lilly[8] das Zirkonium erst bei sehr hohen Salzsäurekonzentrationen (von 8—12 n) von stark basischen Anionenaustauschern festgehalten wird, sollte man das als Sulfatkomplex am Austauscher adsorbierte Zirkonium mit praktisch allen zwischen 1 und 8 n liegenden Salzsäurekonzentrationen eluieren können. Diesbezügliche von uns durchgeführte Versuche ergaben, daß das Zirkonium mit 100 ml 1 n Salzsäure nur zu 80% dagegen mit dem gleichen Volumen an 4 n Salzsäure 100%ig eluierbar ist. Zur Elution von 10 mg Zirkonium erwiesen sich 100 ml 4 n Salzsäure als durchaus ausreichend.

9. Trennung des Zirkoniums von Thorium, Titan, Eisen, Aluminium und anderen Elementen

Zu 100 ml 0,1 n Schwefelsäure wurden 1 ml der Zirkoniumstandardlösung (1 mg Zirkonium) und 0,1 g oder weniger des vom Zirkonium zu trennenden Elementes (siehe Tabelle) zugefügt. Diese Lösung wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch das nach 5. vorbehandelte Harzbett fließen gelassen.

Hierauf wurde mit 100 ml 0,1 n Schwefelsäure gewaschen.

Das Zirkonium wurde mit 100 ml 4 n Salzsäure eluiert und im Eluat nach 4. titrimetrisch bestimmt.

Die Ergebnisse einer großen Anzahl derartiger Trennungen sind in der Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

Fremdion	Menge Milligramm	Gleichzeitig anwesendes Zirkonium Milligramm*	Wiedergefundenes Zirkonium Prozent	Bemerkungen
Mg^{2+}	100	1	100,0	
Ca^{2+}	100	1	99,7	
Al^{3+}	100	1	100,0	
Cu^{2+}	100	1	100,5	
Zn^{2+}	100	1	100,7	
Cd^{2+}	100	1	100,9	
Sn^{2+}	100	1	98,8	wurde festgehalten
Ti^{4+}	100	1	100,0	
Th^{4+}	10	1	100,3	
V^{5+}	10	1	97,6	wurde festgehalten
Cr^{3+}	100	1	101,0	
Mo^{6+}	10	1	—	wurde festgehalten
W^{6+}	0,5	1	—	wurde festgehalten
UO_2^{2+}	0,5	1	100,1	wurde festgehalten
Mn^{2+}	100	1	99,5	
Fe^{3+}	100	1	100,2	
Co^{2+}	100	1	100,5	
Ni^{2+}	100	1	99,7	
Seltene Erden**	100	1	101,5	

* Analoge, mit geringeren Zirkoniummengen durchgeführte Versuche lieferten ebenfalls sehr zufriedenstellende Ergebnisse.

** Ursprünglich als Oxydgemisch vorliegend.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, werden unter den gewählten Versuchsbedingungen die Elemente Zinn, Vanadium, Molybdän, Wolfram und Uran[4, 25] zusammen mit dem Zirkonium vom Austauscher festgehalten. Bei der Elution werden sie teilweise oder quantitativ zusammen mit dem Zirkonium eluiert. Von den miteluierten Elementen machen nur Molybdän und Wolfram die titrimetrische Endbestimmung des Zirkoniums unmöglich, und zwar deshalb, weil diese Elemente ebenfalls mit dem zur Titration verwendeten Farbstoff reagieren. Mit Ausnahme der obengenannten 5 Elemente werden alle anderen untersuchten Elemente quantitativ vom Zirkonium abgetrennt, so daß keinerlei Störung der titrimetrischen Endbestimmung des Zirkoniums feststellbar ist. Bei Anwesenheit von schon sehr geringen Phosphorsäuremengen tritt eine Fällung von Zirkoniumphosphat auf, die eine weitere Säulenoperation unmöglich macht, so daß das Trennungsverfahren nur bei vollständiger Abwesenheit von Phosphationen durchgeführt werden kann. Das Problem der Abtrennung der Phosphorsäure sowie die Anwendung des vorliegenden Trennungsprinzips zur Bestimmung des Zirkoniumgehaltes von Mineralen werden Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Anreicherung des Zirkoniums am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Sulfatform) untersucht. Zirkonium bildet in 0,1 n schwefelsaurer Lösung einen Sulfatkomplex, der zum Unterschied von den Sulfatkomplexen der meisten anderen Elemente negativ geladen ist und demzufolge vom Austauscher festgehalten wird. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das Zirkonium von einer großen Anzahl von Elementen quantitativ abzutrennen und so der titrimetrischen Endbestimmung[11] zugänglich zu machen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Hecht für seine Unterstützung, die für das Zustandekommen dieser Arbeit von großer Bedeutung war.

Literatur

[1] Ayres, J. A.: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2879 (1947); U.S.P. 2, 567, 661, Sept. 11, 1951; vgl. Chem. Abstr. **1951**, 10524. — [2] Benedict, J. T., W. C. Schumb u. Ch. D. Coryell: J. Amer. chem. Soc. **76**, 2036 (1954); vgl. diese Z. **144**, 367 (1955). — [3] Brown, W. E., u. W. Rieman III: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1278 (1952). — [4] Fisher, S., u. R. Kunin: Analyt. Chemistry **29**, 400 (1957); vgl. diese Z. **159**, 158 (1957/58). — [5] Flaschka, H., u. F. Sadek: diese Z. **156**, 23 (1957). — [6] Forsling, W.: Ark. Kemi **5**, 16, 503 (1953); vgl. Chem. Abstr. **1953**, 9199. — [7] Freund, H., u. F. J. Miner: Analyt. Chemistry **24**, 1229 (1952); **25**, 564 (1953); vgl. diese Z. **142**, 58 (1954). — [8] Huffman, E. H., u. R. C. Lilly: J. Amer. chem. Soc. **71**, 4147 (1949); **73**, 2902 (1951). — Huffman, E. H., G. M. Iddings u. R. C. Lilly: J. Amer. chem. Soc. **73**, 4474 (1951). — [9] Hume, D. N.: Nat. Nuclear Energy Serv., Div. IV, **9**, Radiochem. Studies, The Fission Products, Book **3**, 1521 (1951); vgl. Chem. Abstr. **1952**, 6546. — [10] Kahn, S. u. D. E. Hawkinson: J. inorg.

Nuclear Chemistry **3**, 155 (1956); vgl. Analyt. Abstr. **1957**, 2557. — [11] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. (im Druck). — [12] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415. — [13] Korkisch, J., M. R. Zaky u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 485; vgl. diese Z. **161**, 396 (1958). — [14] Kraus, K. A., u. G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **71**, 3263 (1949); **73**, 9 (1951). — [15] Larrabee, G. B., u. R. P. Graham: diese Z. **156**, 258 (1957). — [16] Lister, B. A. J., u. J. M. Hutcheon: Research **5**, 291 (1952); vgl. Chem. Abstr. **1952**, 8555. — Lister, B. A. J. u. L. A. McDonald: J. chem. Soc. (London) **1952**, 4315. — [17] Maddok, A. G., u. W. Pugh: J. inorg. Nuclear Chemistry **2**, 114 (1956); vgl. Analyt. Abstr. **1957**, 2577. — [18] Miller, C. C., u. J. A. Hunter: Analyst **79**, 483 (1954); vgl. diese Z. **147**, 77 (1955). — [19] Newnham, I. E.: J. Amer. chem. Soc. **73**, 5899 (1951). — [20] Rajan, K. S., u. J. Gupta: J. Sci. Ind. Res. India **14B** 453 (1955); **16B**, 459 (1957); vgl. Analyt. Abstr. **1956**, 961. — [21] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry S. 95. New York: Wiley. Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953. — [22] Sano, H., u. R. Shiomi: J. inorg. Nuclear Chemistry **5**, 251 (1958). — [23] Schindewolf, U.: Mass. Inst. Techn., Lab. Nucl. Sci., Progress Report August 1956. — [24] Schubert, J., u. J. W. Richter: J. Colloid Sci. **5**, 376 (1950); vgl. Chem. Abstr. **1950**, 10446. — [25] Seim, H. J., R. J. Morris u. D. W. Frew: Analyt. Chemistry **29**, 443 (1957); vgl. diese Z. **158**, 381 (1957). — [26] Street, K., u. G. T. Seaborg: J. Amer. chem. Soc. **70**, 4268 (1948). — [27] Tompkins, E. R., J. X. Khym u. W. E. Cohn: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2769 (1947); vgl. diese Z. **132**, 404 (1951). — [28] Usatenko, Ju. I., u. L. I. Gurejeva: Zavodskaja Laborat. **22**, 781 (1956); vgl. diese Z. **156**, 140 (1957). — [29] Vogel, A. I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. S. 475. London—New York—Toronto, Longmans, Green & Co. 1955. — [30] Wacker, R. E., u. W. H. Baldwin: U.S.A.E.C. Rept. ORNL-637, 1950; Nuclear Sci. Abstr. **4**, 3018 (1950); vgl. Brit. Abstr. Juli **1951**, 1891. — [31] Williams, T. I.: Discovery **16**, 329 (1955).

Dr. J. Korkisch, II. Chemisches Institut der Universität, Wien IX, Währingerstr. 38 (Österreich)

Aus dem Laboratorium der Ungarischen Pharmakopöe-Kommission, Budapest

Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung von Eisen(III)-ionen und ihre Anwendung zur Bestimmung von Oxytetracyclin

Von

K. Hochmann und I. Bayer

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. September 1958)

Zur Bestimmung des Fe^{3+}-Gehaltes von Eisenverbindungen wird die Komplexometrie viel benutzt[6,7,9]. In farbigen Lösungen tritt an Stelle der visuellen Titration eine elektrische Endpunktsbestimmungsmethode. Das potentiometrische Verfahren[7] gibt genaue Meßergebnisse (siehe Abb. 1), ist aber in Gegenwart vieler Substanzen nicht durchführbar. Störwirkungen können auch die Nebenreaktionen verursachen, die

zwischen der Reaktionslösung und den eingetauchten Elektroden ablaufen. Diese Fehler sind bei der hochfrequenztitrimetrischen Endpunktsbestimmungsmethode ausgeschaltet, da hier zwischen Elektrode und Reaktionslösung kein Kontakt besteht.

Zu komplexometrischen Metallbestimmungen bzw. zur Feststellung der Molverhältnisse einiger Metallchelate werden verschiedene hochfrequenztitrimetrische Methoden angewandt. HARA u. WEST[3] titrieren z. B. das Gemisch von ÄDTA und Eisen(III)-ionen mit NaOH-Maßlösung und messen dadurch die bei der Bildung des Fe^{3+}-ÄDTA-Chelates in äquimolekularer Menge freiwerdenden Wasserstoffionen.

Diese Wasserstoffionenbildung verwenden auch H. NOGAMI u. F. NAKAGAWA[5] für die direkte komplexometrische hochfrequenztitrimetrische Messung einiger

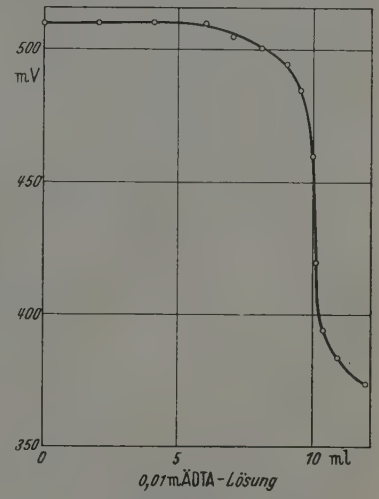


Abb. 1. Komplexometrische Titration mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung

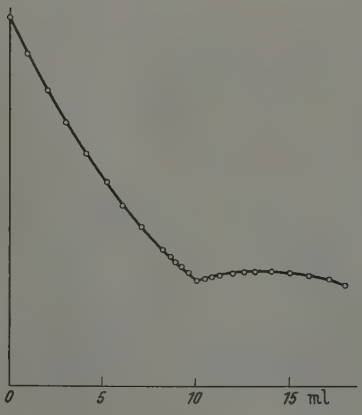


Abb. 2. Hochfrequenz-Titrationskurve nach NOGAMI u. NAKAGAWA

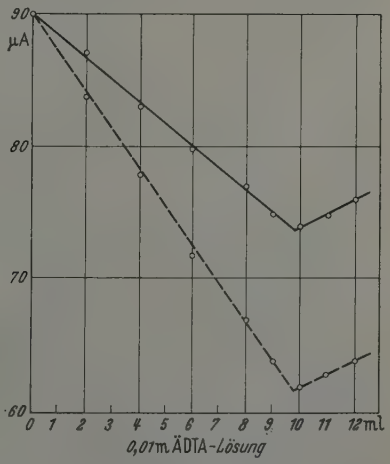


Abb. 3. Hochfrequenz-Titrationskurve nach den Messungen der Verfasser

Metallionen (auch der Fe^{3+}-Ionen). Sie stellen fest, daß dieses direkte Verfahren nur in saurem Milieu gute Resultate gibt (scharfe Knickpunkte der Titrationskurve), daher ist es nur bei solchen Chelaten anwendbar, deren Stabilitätskonstanten in saurem Milieu hinreichend groß sind. Wir können die Befunde der japanischen Forscher bestätigen; wir erhalten aber — wegen der angewandten größeren Frequenz — statt ihrer, in Abb. 2 angegebenen Titrationskurve, bei p_H 2 ganz geradlinige Titrationskurven (siehe Abb. 3). Für die hochfrequenztitrimetrischen Messungen verwenden wir das Titriergerät von E. Pungor[8], welches die Titration auf der Grundlage der Kreisgüte-Änderung des Schwingungskreises verfolgt.

In der Größenordnung 0,01 m ließen sich mit diesem Gerät die Fe^{3+}-Ionen mit ÄDTA-Lösung sehr genau bestimmen. Die Resultate wurden mit visueller und potentiometrischer Endpunktsbestimmung kontrolliert.

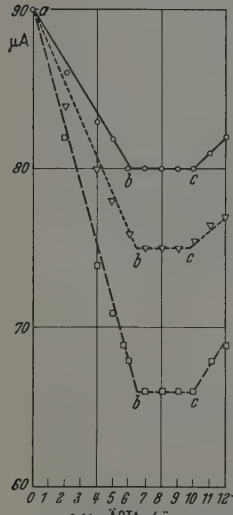


Abb. 4. Hochfrequenz-Titration des Eisen(III)-Oxytetracyclinkomplexes

Das Verfahren gibt auch in solchen Fällen gute Resultate, in denen die visuelle oder potentiometrische Methode undurchführbar ist. Das gilt auch für die farbigen Eisenkomplexe, wie z. B. den Fe^{3+}-Oxytetracyclinkomplex.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Oxytetracyclin (Terramycin, Tetran) mit Fe^{3+}-Ionen einen Komplex bildet[1]. Die Komplexbildung ist von Monastero[4] zur photometrischen Bestimmung des Oxytetracyclins angewandt worden. Die Bestimmungsmethode liefert natürlich nur relative Werte und erfordert Eichung mit Hilfe von Standards. Wird aber die Menge der mit dem Oxytetracyclin komplexbildenden Fe^{3+}Ionen bestimmt, so kann der Oxytetracyclingehalt der einzelnen Präparate in „absolutem" Wert ausgedrückt werden. Wir können die Beobachtung von Albert[1] bestätigen, daß der Fe^{3+}-Oxytetracyclinkomplex bei p_H 2 im Molverhältnis 1:1 gebildet wird. Nach den Angaben von Monastero[4] ist diese Komplexbildung eine spezifische Reaktion des intakten Oxytetracyclinmoleküls, und somit dürfte die quantitative Bestimmung dieses Komplexes den tatsächlichen biologischen Wert des Oxytetracyclinpräparates zeigen.

Mit der hochfrequenztitrimetrischen Methode können die überschüssigen Fe^{3+}-Ionen mit ÄDTA-Lösung direkt titriert werden, dadurch

läßt sich die an Oxytetracyclin gebundene Eisenmenge indirekt bestimmen.

Die Titrationskurve (Abb. 4) besitzt 2 Knickpunkte; die Gerade $a—b$ zeigt die Titration des Fe^{3+}-Überschusses und entspricht somit der Austauschreaktion zwischen den überschüssigen Fe^{3+}-Ionen und den Wasserstoffionen des Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE). Bei dem Knickpunkt b ist die Wasserstoffionenbildung aus ÄDTE beendet. Die Strecke $b—c$ entspricht dem Austausch der Eisenionen des Oxytetracyclinkomplexes und der Wasserstoffionen von ÄDTE (keine Änderung im Wasserstoffionengehalt des Systems). Der Knickpunkt c zeigt das Auftreten des ÄDTA-Überschusses.

Die Meßergebnisse haben wir durch die Perchlorsäuretitration des Oxytetracyclins in wasserfreiem Eisessig kontrolliert*. Das Titrations-

Tabelle

	Oxytetracyclingehalt in Prozenten	
	hochfrequenztitrimetrisch bestimmt **	mit Perchlorsäure-Titration bestimmt**
Muster 1	92,82	92,20
Muster 2	92,67	93,05
Muster 3	98,06	97,95

** Die Angaben sind Mittelwerte von 6—6 Bestimmungen.

verfahren rührt von Ekeblad[2] her. Wir verwenden es in einer Modifikation von E. Posgay. Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Experimenteller Teil

Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung des Fe^{3+}-Gehaltes von 0,01 m $FeCl_3$-Lösung. 10,00 ml 0,01 m $FeCl_3$-Lösung (aus 0,1 m Lösung unmittelbar vor Gebrauch hergestellt), werden in einem 200 ml-Becherglas mit Wasser auf 120—130 ml verdünnt. Die Lösung wird mit 0,01 m ÄDTA-Lösung titriert. (Die ÄDTA-Lösung ist auf ZnO eingestellt, dessen Zn-Gehalt gravimetrisch als $ZnNH_4PO_4$ bestimmt worden ist.)

Visuelle komplexometrische Bestimmung des Fe^{3+}-Gehaltes von 0,01 m $FeCl_3$-Lösung. 10,00 ml der 0,01 m $FeCl_3$-Lösung werden mit 50 ml Wasser verdünnt. Nach Zusatz von 0,2 g Glykokoll wird die Lösung mit 0,01 m ÄDTA-Lösung unter Verwendung von Sulfosalicylsäure als Indicator titriert.

Potentiometrische Bestimmung des Fe^{3+}-Gehaltes von 0,01 m $FeCl_3$-Lösung. 10,00 ml einer 0,01 m $FeCl_3$-Lösung werden mit Wasser auf 120 ml verdünnt und mit einem Platin-Kalomel-Elektrodenpaar mit 0,01 m ÄDTA-Lösung titriert.

Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung von Oxytetracyclin. Etwa 0,1 g Oxytetracyclin werden genau gewogen, in 10 ml 0,1 n Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 25,00 ml verdünnt. 5,00 ml Anteile der Stammlösung werden in ein Becherglas pipettiert und mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromphenolblau neutralisiert. Nach Zugabe von 10,00 ml 0,01 m $FeCl_3$-Lösung wird mit Wasser auf 120—130 ml

* Die Bestimmungen wurden von E. Posgay durchgeführt.

verdünnt und nach 10 min mit 0,01 m ÄDTA-Lösung titriert. Gleichzeitig wird ein Blindversuch ohne Oxytetracyclin durchgeführt.

Bestimmung des Oxytetracyclins mit Perchlorsäure. 0,04—0,07 g Oxytetracyclin werden genau gewogen, in wasserfreiem Eisessig gelöst und nach Zusatz von 2 Tropfen essigsaurer Gentianaviolettlösung mit 0,02 n $HClO_4$-Lösung bis zur Grünfärbung titriert.

Literatur

[1] Albert, A.: Nature (London) **1953**, 201. — [2] Ekeblad, P.: J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 636 (1952); vgl. diese Z. **139**, 122 (1953). — [3] Hara, R., and Ph. W. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 264 (1954); vgl. diese Z. **145**, 281 (1955). — [4] Monastero, F., J. A. Means, T. C. Grenfell and F. H. Hedger: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 241 (1951). — [5] Nogami, H., und F. Nakagawa: J. pharmac. Soc. Japan **75**, 1287, 1289 (1957). — [6] Pharmacopoea Hungarica, 5. Aufl., Bd. 1, S. 476. Budapest, Egészségügyi Kiadó 1954. — [7] Přibil, R.: Komplexometrie, S. 39, Prag, Chemapol 1954. — [8] Pungor, E., u. K. Huber: diese Z. **154**, 1 (1957). — [8] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, S. 72, Stuttgart, F. Enke 1956.

Dr. István Bayer, Budapest IX, Gyáli-út 2—4 (Ungarn)

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie Jena
(Direktor: Prof. Dr. med. H. Knöll)

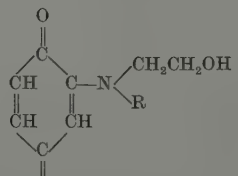
Der Nachweis von sek. β-Oxyäthylaminen durch Fluorescenz, Polarographie, Papierchromatographie und Thermochromie

Von
K.-H. König und H. Berg

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. September 1958)

Bei der Synthese von cytostatisch aktiven substituierten Chinonen wurde von uns eine Reihe basisch substituierter Benzochinone-(1,4) vom Typ I

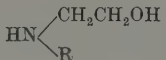


I

gefunden[1], die gekennzeichnet sind durch einige für diese Substanzklasse ungewöhnliche physikalische und physikalisch-chemische

Eigenschaften; z.B. Fluorescenz, Solvatochromie, Thermochromie, polarographische Doppelstufen sowie gute Alkalilöslichkeit. Durch präparative Arbeiten und physikalisch-chemische Untersuchungen konnten wir diese Substanzklasse weitgehend charakterisieren und damit auch einer theoretischen Deutung dieser Eigentümlichkeiten näherbringen.

Umgekehrt ist es nun möglich, die charakteristischen Merkmale der Verbindungen vom Typ I für die Identifizierung von sek. Aminoäthanolen der Formel II



II

zu nutzen.

Die geläufigste Darstellung von Aminoäthanolen ist bekanntlich die Umsetzung von Aminen mit Äthylenoxyd. Bei der auch technisch durchgeführten Reaktion von Ammoniak mit Äthylenoxyd entsteht bekanntlich ein Gemisch der drei Aminoäthanole Mono-, Di- und Triäthanolamin. Ebenso erhält man bei der Reaktion von primären Aminen mit Äthylenoxyd sek. und tert. Äthanolamine, die gewöhnlich durch fraktionierte Destillation aufgetrennt werden.

Die Charakterisierung der mittleren (sek.) Aminoäthanolfraktion ist durch einfache Umsetzung mit Benzochinon-(1,4) im Reagensglas möglich. Benzochinon lagert bekanntlich Amine je nach ihrer Basizität und der Art des Reaktionsmediums sehr leicht an, wobei im nichtwäßrigen System meist 2,5-dibasisch substituierte Chinone entstehen. Bei der Reaktion der sek. Aminoäthanole erhält man auch im nichtwäßrigen System vorwiegend asymmetrische 2-monobasische Produkte vom Typ I, deren markante Eigenschaften eine Charakterisierung der sek. Aminoäthanole ermöglichen. Zur Durchführung ist es nicht notwendig, daß die Reaktionsendprodukte isoliert werden, vielmehr genügt es, eine methanolische, äthanolische oder acetonische Lösung vom Benzochinon mit der Aminoäthanol-Probe reagieren zu lassen. Es ist zweckmäßig, die Umsetzung mit einem Überschuß an Benzochinon-(1,4) durchzuführen. Bei stark basischen Aminoäthanolen verläuft die Umsetzung momentan und bei Raumtemperatur, so daß bereits nach einigen Minuten eine Charakterisierung aus der Reaktionslösung auf einem der unten angeführten Wege möglich ist. Bei schwächer basischen Aminoäthanolen verläuft die Reaktion in einigen Fällen etwas langsamer; hier ist geringe Erwärmung zur Vervollständigung der Umsetzung angezeigt. Das Ende und die Schnelligkeit der Reaktion erkennt man an der Verfärbung der Reaktionslösung von Hellgelb nach Rotbraun bzw. Schwarzbraun.

Primäre Äthanolamine ergeben nach unseren Untersuchungen in organischen Medien nur 2,5-dibasisch substituierte Chinone, ohne die charakteristischen Eigenschaften der asymmetrischen 2-Äthanolaminochinone vom Typ I. Mit γ-Propanolaminen, sek. Aminen, verätherten

Tabelle 1. *Polarographische und Fluorescenz-Untersuchungen an äthanolischen Reaktionslösungen von Benzochinon-(1,4) mit verschiedenen sek. β-Oxyäthylaminen*

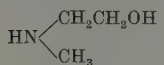
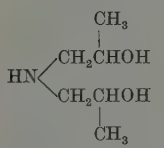
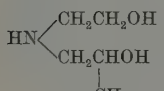
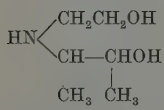
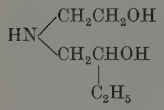
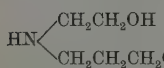
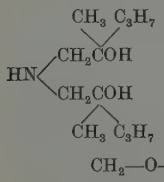
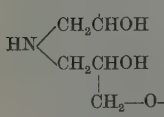
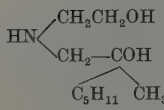
Aminkomponenten	polarograph. Verhalten	Fluorescenzerschg.
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	gelbbraune Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	stark weißgelbe Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	gelbliche Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	gelbbraune Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	stark weißgelbe Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	gelbbraune Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	stark weißgelbe Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	stark weißgelbe Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	stark weißgelbe Fluorescenz

Tabelle 1 (Fortsetzung)

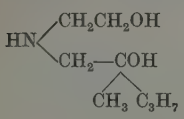
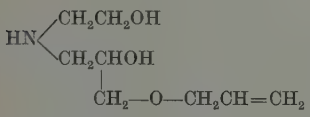
Aminkomponenten	polarograph. Verhalten	Fluorescenzerschg.
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	stark weißgelbe Fluorescenz
	zweielektron. Gleichgewichts-doppelstufe	gelbbraune Fluorescenz

Tabelle 2. *Polarographische und Fluorescenz-Untersuchungen an äthanolischen Reaktionslösungen von Benzochinon-(1,4) mit verschiedenartigen Aminkomponenten*

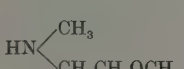
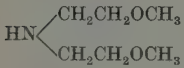
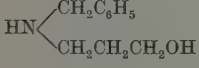
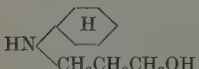
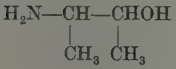
Aminkomponenten	polarograph. Verhalten	Fluorescenz-erschg. bzw. Thermochromie	Bemerkungen
	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	OH ver-äthert
	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	OH ver-äthert
	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	C_3-Kette zwischen N und OH
	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	C_3-Kette zwischen N und OH
$H_2NCH_2CH_2CH_2OH$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	prim. Amino-alkohol C_3-Kette zwischen N und OH
$H_2NCH_2CH_2OH$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	prim. Äthanolamin
	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	prim. Äthanolamin

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Aminkomponenten	polarograph. Verhalten	Fluorescenz-erschg. bzw. Thermochromie	Bemerkungen
H_2NCH_2CHOH $\quad\quad\vert$ $\quad CH_2OCH_2CH=CH_2$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	prim. Äthanolamin
H_2NCH_2CHOH $\quad\quad\vert$ $\quad CH_3$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	prim. Äthanolamin
$H_2NCH_2—COH$ $\quad\quad\diagup\ \diagdown$ $\quad CH_3\ \ C_3H_7$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	prim. Äthanolamin
$HN\langle^{CH_3}_{CH_2CH_2Cl}$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	Austausch von OH gegen Cl
$HN\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	sek. Amin ohne β-ständige OH-Gruppe
$HN\langle^{C_6H_5}_{CH_3}$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	sek. Amin
$HN\langle^{CH_2CH_2}_{CH_2CH_2}\rangle O$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	sek. Amin
$HN\langle^{CH_2CH_2}_{CH_2CH_2}\rangle CH_2$	Aufnahme von 2 e^- in einer Stufe	negativ	sek. Amin

sek. Äthanolaminen, sek. β-Chloräthylaminen und Morpholinen (siehe Tab. 2) bilden Benzochinon-(1,4) und seine einfachen Homologen (z. B. Toluchinon-(1,4), o-Xylochinon-(1,4), 2-Brombenzochinon-(1,4)) keine Verbindungen mit den charakteristischen Merkmalen, wie sie den Verbindungen vom Typ I zukommen. Tert. Äthanolamine reagieren mit Benzochinon-(1,4) unter diesen Bedingungen nicht. Die asymmetrischen Äthanolamin-Derivate des Toluchinons[2] zeigen gegenüber den analogen Benzochinon-Derivaten ausgeprägtere Solvatochromie-, Thermochromie- und Fluorescenzerscheinungen; es wird deshalb zweckmäßig sein, die Charakterisierung der sek. β-Oxyäthylamine möglichst mit Toluchinon-(1,4) durchzuführen.

Die Untersuchung der äthanolischen Reaktionslösungen aus Benzochinonen-(1,4) und sek. Äthanolaminen ohne Isolierung der Reaktionsendprodukte zeigt eine für diese Substanzklasse charakteristische

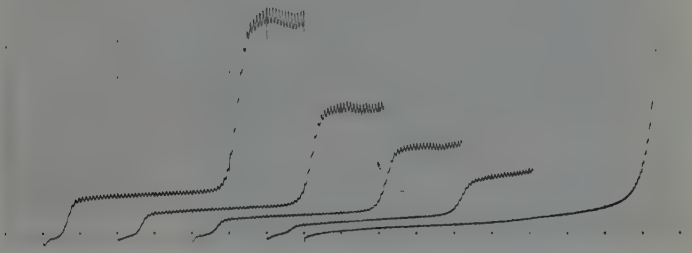


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des reinen fluorescierenden Doppelstufenchinons: 2-(Methyl-β-oxyäthyl)aminobenzochinon-(1,4); $C_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ m $C_2 = 3 \cdot 10^{-4}$ m $C_3 = 2 \cdot 10^{-4}$ m $C_4 = 1 \cdot 10^{-4}$ m und Grundlösung (40% Alkohol, Britton-Robinson-Puffer, p_H 6) (Heyrovský-Polarograph V 301, τ = 3,07 sec, H = 50 cm, NCE, 25° C $\Delta\pi$ = 0,2 V; S = 1:15)

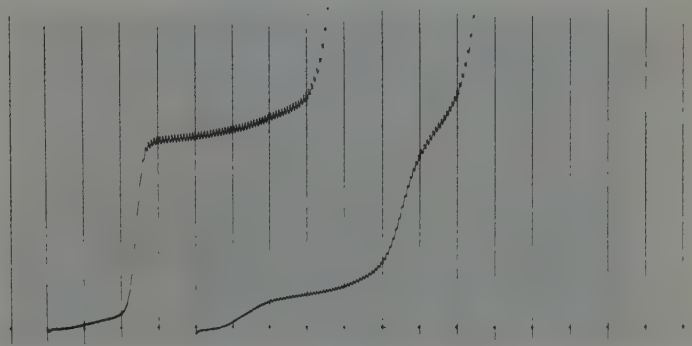
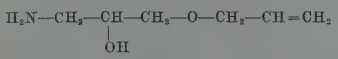
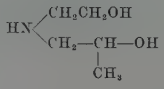


Abb. 2. Polarographischer Nachweis von Ein- und Doppelstufenchinonen in Reaktionsansätzen.

Polarogramm 1: Aminkomponente 1



Polarogramm 2: Aminkomponente 2



experimentelle Bedingungen wie Abb. 1. S = 1:40, Grundlösung: 20% Alkohol, Britton-Robinson-Puffer, p_H 6

Fluorescenz der Lösungen sowie polarographische Gleichgewichtsdoppelstufen (siehe Tab.1 und Abb.1—2). Bei der Herstellung von

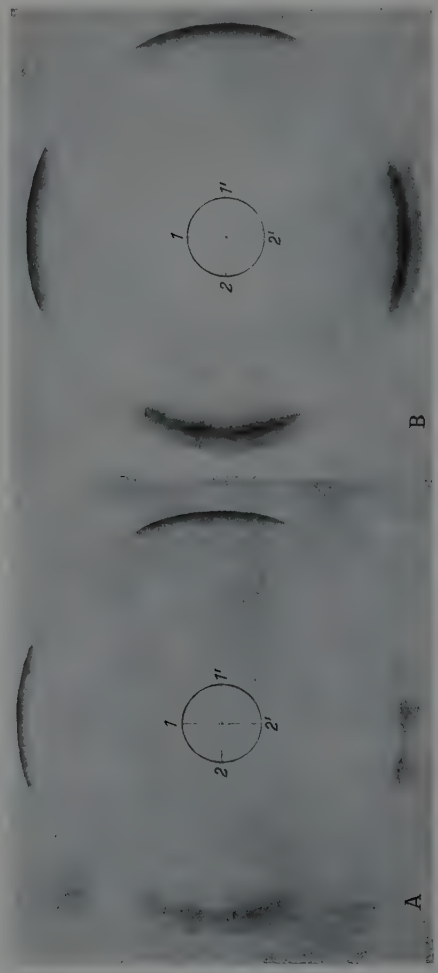
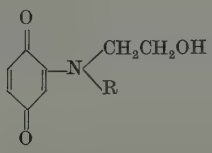


Abb. 3. Papierchromatographischer Nachweis der fluoreszierenden (thermochromen) und nicht fluoreszierenden Chinonderivate der Reaktionsansätze entsprechend Abb. 2 (Benzochinon-(1,4): Amin = 2:1, Reaktionsmedium: 96%iger Alkohol, Lösungsmittel: Aceton/Wasser, 5:1; aufgetragen je 0,01 ml einer 0,002 molaren äthanolischen Lösung von Aminkomponente 1 und 0,006 molaren äthanolischen Lösung von Aminkomponente 2). Chromatogramm A: 1 und 1′ Reaktionsansatz des nicht fluoreszierenden Aminochinons; 2 und 2′ Reaktionsansatz des fluoreszierenden Aminochinons. Chromatogramm B: Nach Erwärmen des Chromatogramms A hat sich das visuell nicht sehr deutlich zu erkennende, aber fluoreszierende Aminochinon (2,2′) infolge seiner Thermochromie dunkel gefärbt

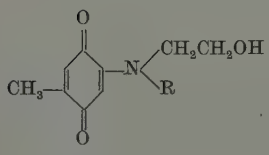
Rundfilter-Papierchromatogrammen erhält man eine schneller laufende braune Zone von mitentstandenem 2,5-dibasisch substituiertem Chinon, die im UV-Licht nicht fluoresciert und nicht thermochrom ist sowie eine

langsamer laufende, farblose bis gelbliche Zone, die im UV-Licht stark fluoresciert und die man durch einfaches Erwärmen des Chromatogramms über einer Kochplatte auf Grund der thermochromen Eigenschaften dieser Substanzklasse als violettrote Zone hervortreten lassen kann. Das Sichtbarwerden dieser Zone ist bei kürzerem Erhitzen fast völlig reversibel, d. h. beim Abkühlen verschwindet der violettrote Anteil wieder; erst bei längerem Erwärmen bleibt die Färbung dieser Zone bestehen. (Abb. 3). Während die übliche polarographische Analyse noch den Nachweis von $5 \cdot 10^{-5}$ m (d. h. etwa $5 \cdot 10^{-6}$ g) Aminlösungen in Form der Chinonverbindung erlaubt (Abb. 1), benötigt die Papierchromatographie zur Erkennung der fluorescierenden Aminochinonkomponente $\sim 10^{-6}$ g Substanz. Tab. 1 zeigt eine Reihe untersuchter sek. β-Oxyäthylamine und ihr polarographisches Verhalten sowie ihre Fluorescenzerscheinungen.

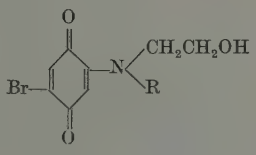
Im Gegensatz zu den in Tab. 1 angeführten Untersuchungen, die sich auf die Reaktionslösungen erstrecken, haben wir an anderer Stelle[1] eine Reihe dieser Verbindungen publiziert, die wir als Reinsubstanzen isoliert und deren physikalisch-chemische Eigenschaften wir untersucht haben. Der Vollständigkeit halber seien diese Verbindungen hier zusammengestellt:



R = —CH_2CH_2OH, CH_3—, C_2H_5—, C_3H_7—, CH_2=CH—CH_2—, i-C_4H_9—, Cyclohexyl—, Phenyl—, Benzyl—, Phenyläthyl—



R = $CH_2C_6H_5$
CH_2CH_2OH
CH_3

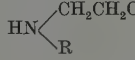


Bei diesen in Reinsubstanz isolierten Verbindungen konnten Fluorescenz, polarographische Doppelstufen, Solvato- und Thermochromie usw. näher untersucht werden.

Einige von uns isolierte, den Verbindungen vom Typ I isomere, asymmetrische 2-Äthanolamino-o-chinone zeigen nicht diese bemerkenswerten oben erwähnten Eigenschaften[2]. Ebenso verschwinden diese, wenn man von 2-substituierten asymmetrischen Verbindungen des Typs I zu 2,5-dibasisch substituierten Verbindungen übergeht.

Zusammenfassung

Nach den beschriebenen Versuchen reagieren Benzochinon-(1,4) und seine einfachen (nicht N-substituierten!) Homologen mit sek. β-Oxyäthylaminen der allgemeinen Formel:



wobei R ein weitgehend variabler aliphatischer, arylaliphatischer, aromatischer, auch Oxyalkylrest sein kann, unter Bildung von asymmetrischen, 2-monobasisch substituierten Äthanolaminobenzochinonen-(1,4). Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch eine Reihe charakteristischer Eigenschaften, wie z. B. Fluorescenz, Thermochromie, polarographische Doppelstufen aus, die eine einfache und schnell durchführbare Charakterisierung von sek. β-Oxyäthylaminen erlauben. Zur Kennzeichnung kleinster Mengen sek. β-Oxyäthylamine sind besonders die Papierchromatographie und Polarographie geeignet.

Den chemischen Werken Hüls, Marl/Krs. Recklinghausen, danken wir für einige zur Verfügung gestellte Äthanolamine.

Frau M. Hamann und Herrn A. Anhalt sei für experimentelle Hilfe bei der Durchführung der Versuche gedankt.

Literatur

[1] König, K.-H.: Naturwissenschaften 45, 114 (1958); König, K.-H.: Chem. Ber. (im Druck). — [2] König, K.-H., u. G. Letsch: Chem. Ber. (im Druck).

Dr. K.-H. König, Ludwigshafen/Rh., Brahmsstr. 2 b. Prok. Findel
Dr. H. Berg, Jena, Beuthenbergstr. 11

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

Die Reproduzierbarkeit polarographischer Messungen

Von
F. v. Sturm

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. September 1958)

Die vorliegende Untersuchung wurde vorgenommen, um zu prüfen, welche Reproduzierbarkeiten bei polarographischen Messungen zu erzielen sind. Dabei stehen die hier ausgewählten Depolarisatoren als Stellvertreter von ganzen Gruppen. Die Reproduzierbarkeiten werden sowohl für die Gleichspannungs- als auch die Wechselspannungspolarographie angegeben. Die Eigenschaften der Elektroden sind für die

Erreichung der optimalen Reproduzierbarkeit ausschlaggebend; daher ist der Auswahl der Capillaren für die Tropfelektroden besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Experimenteller Teil

Polarographische Apparatur

Zur automatischen Registrierung der Polarogramme dient ein *LKB-Polarograph* Type 3266 in Verbindung mit einem Speedomax-Schreiber.

Die *polarometrische Apparatur* ist selbstgebaut und besteht im wesentlichen aus einem 6 V-Bleiakku, einer Kohlrauschwalze (20 Windungen, 65 Ω) als Spannungsteiler und einem Lichtmarkengalvanometer (max. Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-9}$ A/mm, Eingangswiderstand 4500 Ω). Die Empfindlichkeit läßt sich mit Hilfe eines Ayrton-Shunts variieren. Zur Dämpfung der Stromausschläge werden dem Galvanometer Elektrolytkondensatoren (2000 μF) parallel geschaltet. Zur Eichung der Strommessung wird ein 100 kΩ ($\pm$ 0,02%) Präzisionswiderstand an Stelle der Zelle eingeschaltet und der Spannungsabfall über diesem Widerstand gemessen. Wenn die durch das Tropfenwachsen verursachten Oscillationen der Stromstärke 5% des Grenzstromes ausmachen, ist die einfache Mittelung schon mit merklichem Fehler behaftet. Bei unseren Messungen wurde die Größe des Fehlers stets geprüft und die Korrektur bei polarometrischen Messungen nach den Angaben von Strehlow[12] durchgeführt.

Die Wechselspannungspolarogramme wurden mit einem Mervyn-Harwell *square wave-Polarographen* aufgenommen. Barker[1] hat die Arbeitsweise des von ihm entwickelten Gerätes 1952 zum ersten Mal beschrieben. Durch Eliminierung des Ladestroms wird eine bedeutende Empfindlichkeitssteigerung gegenüber anderen Gleichspannungs und- Wechselspannungspolarographen erreicht.

Elektrolytische Zellen

Die bei den polarographischen und polarometrischen Messungen angewandte Zelle besteht aus einem Becher, an dessen Mantelgefäß ein Umlaufthermostat angeschlossen ist. Die Zuführung von Tropfelektrode, Zu- und Ableitung des Stickstoffs (zum Entlüften), Trichterröhrchen (zur m-Bestimmung) und Zehntelgradthermometer erfolgt durch den Schliffdeckel. Die leitende Verbindung zu einer gesättigten Kalomelelektrode stellt ein Elektrolytschlüssel her. An den Enden des Schlüssels sind Tondiaphragmen eingeschmolzen. Füllung und Leerung geschieht leicht durch den Schliffverschluß im waagerechten Teil. Der Widerstand des Schlüssels bei Füllung mit 1 m KCl-Lösung beträgt 700 Ω. Wir haben gefunden, daß mit einem solchen Schlüssel bequemer als mit der gebräuchlichen Agar-Brücke zu arbeiten ist. Bei Messungen mit dem Wechselspannungspolarographen ist es vorteilhaft, den Widerstand der Zelle kleiner als 100 Ω zu halten. Um dies zu erreichen, wird mit Bodenquecksilber, Graphit- oder Wolframstab als Gegenelektrode gearbeitet. Bei größeren Widerständen steigt der Grundstrom so stark an, daß eine Aufnahme bei hoher Empfindlichkeit unmöglich gemacht wird. Lösungsvolumen 10—25 ml.

Die Mikrozelle zur Untersuchung von Lösungsvolumina unter 1 ml wurde bereits früher beschrieben[14].

Die Temperatur wurde in den zu untersuchenden Lösungen auf 25° C einreguliert und konnte auf $\pm$ 0,1° konstant gehalten werden. Wenn die maximale Abweichung der Strommessung vom Mittel mehr als 5% beträgt, erübrigt sich die Temperaturregulierung im Thermostaten.

In die Lösung ließ man zur Entlüftung 15 min lang nachgereinigten Stickstoff durch ein ausgezogenes Glasrohr oder — bei größeren Lösungsvolumina — durch eine grobe Glasfritte einperlen. Der Gasstrom wurde vorher durch eine mit Grundelektrolyt beschickte Waschflasche geleitet, um Konzentrationsveränderungen in der Zelle durch Verdunstung (vor allem bei Verwendung von flüchtigen Lösungsmitteln[5]) zu vermeiden. Die Tropfelektrode wurde erst nach dem Entlüften eingeführt.

Tropfelektroden

Nach der Ilkovič-Gleichung[7]

$$i_d = 607\, n\, D^{1/2}\, C\, m^{2/3}\, t^{1/6}$$

i_d = Diffusionsstrom in μA
n = Wertigkeit des elektrochemischen Umsatzes
D = Diffusionskoeffizient in $cm^2\ sec^{-1}$
C = Depolarisatorkonzentration in $mMol \cdot l^{-1}$
m = Hg-Ausflußgeschwindigkeit in $mg \cdot sec^{-1}$
t = Tropfzeit der Hg-Elektrode in sec

ist die Diffusionsstromkonstante

$$I = \frac{i_d}{C\, m^{2/3}\, t^{1/6}}$$

für eine definierte Elektrodenreaktion unabhängig von den Eigenschaften der Capillare, während nach den korrigierten Ilkovič-Gleichungen[13]

$$i_d = 607\, n\, D^{1/2}\, C\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, (1 + A\, D^{1/2}\, m^{-1/3}\, t^{1/6})$$

(A = Korrekturfaktor)

eine lineare Beziehung zwischen I und $Y = m^{-1/3}\, t^{1/6}$ bestehen soll.

Mit Hilfe der polarometrischen Apparatur haben wir I-Werte über einen großen Y-Bereich bei Verwendung unterschiedlicher Capillaren durch die Messung von i_d, m und t bestimmt. Als Depolarisator ist das Cd^{2+}-Ion gewählt worden, weil dessen Grenzstrom sich leicht und genau vermessen läßt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 aufgetragen.

Unsere Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die Gleichung nach v. Stackelberg[11] (Kurve *b* in Abb. 1). In der Abb. 1 ist noch der von Lingane[8] angegebene Wert für I als Parallele zur Y-Achse eingezeichnet (*a*), ferner eine Gerade nach der Formel von Koutecký (*c*) für $A = 34$.

v. Stackelberg hat die theoretisch abgeleitete Gleichung den experimentellen Befunden in folgender Weise angepaßt:

1. Der Korrekturfaktor A ist nach den Ableitungen mit den besten Näherungen etwa 35. In der Formel wird aber der experimentell gefundene Wert 17 eingeführt. Mit dieser Einführung ist der Verarmungseffekt[4] empirisch berücksichtigt.

2. Der Zahlenfaktor 607 wird um 2% erhöht, um die berechneten Werte den experimentellen anzupassen. Ursache der Abweichung ist auch hier der Verarmungseffekt und der etwaige Anbaueffekt.

Die halbempirische Gleichung lautet:

$$i_d = 619\, n\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, C\, (1 + 17\, D^{1/3}\, m^{-1/3}\, t^{1/6}).$$

Im Y-Bereich von 0,8—1,3 genügen unsere Werte dieser Gleichung. Der Diffusionskoeffizient des Cd^{2+}-Ions in 0,1 m KCl (0,01% Gelatine) berechnet sich zu $7{,}31 \cdot 10^{-6}$ cm² sec^{-1}.

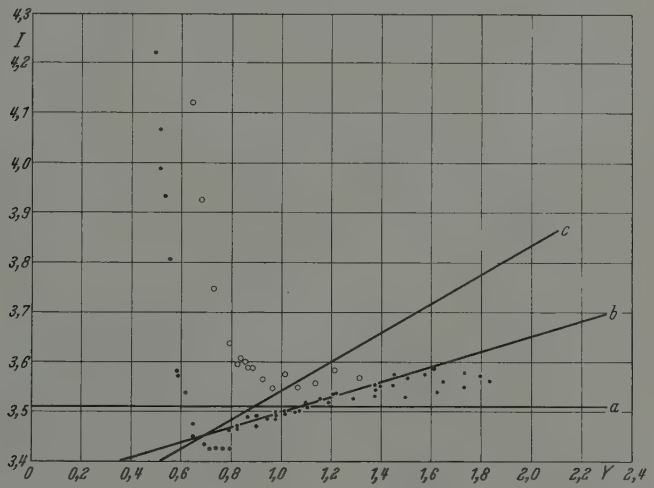


Abb. 1. I-Y-Kurve von Cd^{2+}

Die Abweichung der I-Werte nach unten bei großen Y-Werten kann noch nicht erklärt werden. Bei kleinen Y-Werten wächst I rapide an. Das wird durch das Auftreten von Maxima 2. Art (Spüleffekt) gedeutet.

Wir stellten weiterhin Versuche mit dämpferfreien Lösungen an. Erwartungsgemäß erfolgte dabei der I-Anstieg schon bei größerem Y (siehe die in Abb. 1 als Kreise eingezeichneten Werte), wodurch die Auffassung über das Vorliegen von Strömungsmaxima bestätigt wird.

Besser als durch die Angabe der Tropfzeit läßt sich eine Elektrode durch den Y-Wert charakterisieren. Dieser Y-Wert soll nach unseren Erfahrungen für Zylindercapillaren zwischen 0,9 und 1,1 liegen. Bei solchen Werten findet man nicht nur die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, sondern auch die geringste Streuung der I-Werte. Die hier wiedergegebenen Reproduzierbarkeitsmessungen

an Grenzströmen sind daher mit Capillaren durchgeführt, deren Y-Wert dicht bei 1 liegt.

Wenn man den Radius ϱ (in μ) eines Capillarrohres ausmißt, so läßt sich die notwendige Länge der Capillare l (in Zentimeter), bei der $Y = 1$ wird nach folgender Formel* berechnen:

$$l = 5{,}20 \cdot 10^{-5}\, \varrho^{11/3}.$$

Die Formel ist abgeleitet für 25° C, eine Quecksilberniveauhöhe von 70 cm und eine Grenzflächenspannung des Quecksilbers σ gleich 380 dyn cm^{-1}. Bei Anwendung dieser Formel läßt sich viel Zeit bei der Auswahl von Capillaren einsparen. Eine gut zu handhabende Capillarenlänge ergibt sich bei einer lichten Weite von 50—70 μ. So haben von uns benutzte Capillaren bei einer lichten Weite von 69 μ bzw. 61 μ Längen von 23 cm bzw. 14 cm.

Bei Arbeiten mit dem square wave-Polarographen haben sich Capillaren mit einer lichten Weite von 30—50 μ wegen ihrer größeren Haltbarkeit bewährt. Nur wenn die maximale Empfindlichkeit der Methode ausgeschöpft werden soll, empfiehlt es sich, weitere Capillaren von etwa 60 μ mit $l = 30$ cm bei einer Niveauhöhe von etwa 130 cm zu verwenden.

Durchführung der Messungen

m-Bestimmung. Zur Bestimmung der Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers werden 10—20 Tropfen im Trichterröhrchen (der Elektrolysenzelle) aufgefangen und durch eine Capillare abgesaugt. Aus dem Gewicht des Quecksilbers (~ 100 mg) und der gleichzeitig gestoppten Tropfdauer wird m berechnet. Die m-Werte sollen während eines Tages nicht über $\pm$ 0,5% schwanken.

t-Bestimmung. Zur Bestimmung der Tropfzeit wird die Tropfdauer über 10 Tropfen mit der Stoppuhr verfolgt. An der Zelle liegt dabei immer die Spannung an, bei der anschließend auch die i_d-Bestimmungen vorgenommen werden. Schwankung der t-Werte $\pm$ 0,5%.

$E^1/_2$ Bestimmung. Nach Aufnahme der Stromspannungskurve mit einem Schreiber-Polarographen wird das Potentiometer von Hand 2 mal

* Ableitung der Formel: Nach O. H. Müller[10] besteht folgende Beziehung zwischen der Länge der Capillare l (in Zentimeter), dem effektiven Druck (Quecksilberdruck vermindert um den Rückdruck) P (in Zentimeter Hg), der Tropfzeit (in Sekunden) und dem Radius der Capillare ϱ (in μ):

$$l = \frac{P \cdot t \cdot \varrho^3}{5{,}253 \cdot 10^5}. \quad \text{Aus } Y = m^{-1/3} \cdot t^{1/6} = 1 \text{ folgt } t = m^2.$$

m ist nach Hagen-Poiseuille zu berechnen: Nach Einsetzen der Konstanten für 25° C erhält man $m = \frac{1}{2{,}127} \cdot 10^{-6}\, \varrho^4 P/l$.

In der Gleichung für l wird dann t durch m^2 ersetzt.

so eingestellt, daß die Stromstärke in der Nachbarschaft der vorher konstruierten halben Stufenhöhe liegt. Zu jeder Stromstärke wird mit Hilfe eines p_H-Meters die Spannung zwischen Kalomel- und Tropfelektrode abgelesen und die Spannung für $i_d/2$ durch lineare Interpolation gefunden. Diese Spannung ist noch um den Spannungsabfall ($i\ R_{mittel}$) im Elektrolyten zu korrigieren. R_{mittel} läßt sich nach einer von Ilkovič[6] abgeleiteten Beziehung aus dem Widerstand R_{min}, der kurz vor dem Abreißen des Hg-Tropfens beobachtet wird, berechnen:

$$R_{mittel} = (4/3)\ R_{min}.$$

Genauere Ergebnisse haben wir mit der von Vlček[16] beschriebenen Dreielektrodentechnik erhalten.

E_p-Bestimmung. Der square wave-Polarograph gestattet während der polarographischen Aufnahme Spannungsmarken zu schreiben. Das Spitzenpotential E_p kann so direkt vom Polarogramm abgelesen werden (Bestimmungsmethode 1). Die ($i\ R$)-Korrektur erübrigt sich wegen des kleinen R in der Zelle. Andererseits erschwert die Bedingung, den Widerstand der Zelle klein zu halten, die Vermessung gegen eine Elektrode mit definiertem Potential.

Man kann — auch mit einer inneren Elektrode (Bodenquecksilber, Graphit-, Wolframstab) als Gegenelektrode — zu definierten Spannungsangaben kommen, indem man die Spannung zwischen der Tropfelektrode und einer durch Elektrolytbrücke mit der zu untersuchenden Lösung verbundenen Kalomelelektrode mit Hilfe eines Voltmeters (Knick p_H-Meter) mißt.

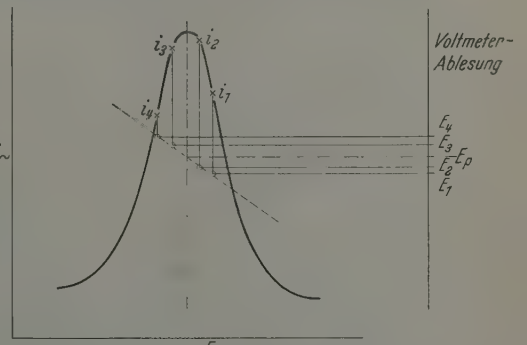


Abb. 2. E_p-Bestimmung (zur Bestimmungsmethode 2)

Zur E_p-Bestimmung wurde nach Aufnahme des Wechselspannungspolarogramms das Spannungspotentiometer des Polarographen auf mehrere Punkte (i_1, i_2 . . .) in der Nachbarschaft der Spitze von Hand eingestellt. Zu jedem Schreiberausschlag war dann am Voltmeter die Spannung (E_1, E_2 . . .) abzulesen. An der daraus zu gewinnenden Spannungsskala läßt sich das Spitzenpotential, wie in Abb. 2 skizziert, ablesen. Diese Technik empfiehlt sich bei flach ausgebildeten Wellen. Bei Wellen mit kleiner Halbwellen-

breite war nach Einstellen des Spannungspotentiometers auf den maximalen Schreiberausschlag das Spitzenpotential direkt am Voltmeter (p_H-Meter) abzulesen (Bestimmungsmethode 2).

Mit einer durch Diaphragmen abgetrennten Gegenelektrode ließ sich nur polarographieren, wenn durch die von Breyer u. Mitarb.[2] vorgeschlagene pool-condenser-Schaltung der Wechselstromwiderstand zwischen Gegenelektrode (z. B. Kalomelelektrode) und Analysenlösung verkleinert wurde. Wir schalteten dazu zwischen Gegenelektrode und eine innere Elektrode einen Kondensator von 100 μF. E_p war dann an der Spannungsachse des Polarogramms abzulesen (Bestimmungsmethode 3).

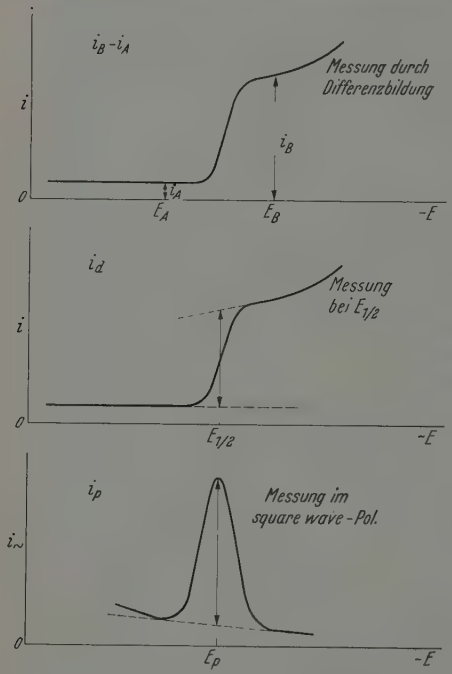


Abb. 3. Auswertung der Stromspannungskurven

i_d-Bestimmung. Die Auswertung der Stromspannungskurven erfolgte bei der polarographischen Registrierung durch Vermessen der Stufe bei $E_{1/2}$ (nach Verlängern von Grund- und Grenzstrom) und durch Differenzbildung aus den Strömen im Grund- und Grenzbereich bei festgelegten Spannungen (siehe Abb. 3). Bei polarometrischer Auswertung ist nur nach der Differenzmethode verfahren worden.

i_p-Bestimmung. Die Spitzenhöhe (Peak-Höhe) im Wechselspannungspolarogramm wurde, wie in Abb. 3 skizziert, gegen den linear interpolierten Grundstrom vermessen. — Wie bei Vermessung der Grenzströme wurde die Bestimmung in ein und derselben Zellfüllung 2mal durchgeführt.

Für jeden Depolarisator und jedes Auswerteverfahren wurden die Messungen von i_d und i_p an je 10 Füllungen wiederholt.

In den Tabellen sind die *maximalen* Abweichungen in Prozenten vom mittleren Wert aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Reproduzierbarkeit der Halbstufenpotential- und Spitzenpotential-Messungen

Die Anwendung der $E_{1/2}$-Messung zur qualitativen anorganischen Analyse ist selten; häufiger ist sie in der organischen Analyse. Von großer Bedeutung ist die exakte $E_{1/2}$-Bestimmung bei Untersuchungen von Komplexen und Strukturbeziehungen.

Halbstufenpotentiale sind bei gut ausgebildeten Stufen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 mV zu messen, wenn man um den Spannungsabfall im Elektrolyten und Zellkreis korrigiert oder nach der Dreielektrodentechnik (VLČEK[16]) verfährt. Es ist wichtig, die Messungen von i, R und E übereinstimmend auf ein bestimmtes Tropfenstadium zu beziehen. Bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen (Temperatur, Depolarisatorkonzentration, Capillareigenschaften, Widerstände im Kreis[3]) ist eine Reproduzierbarkeit von $\pm$ 0,2 mV zu verwirklichen[9]. Absolute Bedeutung besitzen diese Messungen nicht, da das Diffusionspotential zwischen Analysenlösung und Bezugselektrode meist nicht berücksichtigt werden kann.

Aus der Tab. 1 ist ersichtlich, daß man mit der beschriebenen Mikrozelle[14] zuverlässige $E_{1/2}$-Messungen durchführen kann, auch wenn nur

Tabelle 1. *Vergleich von in der Mikrozelle an 0,05 ml Lösung (Depolarisatorkonzentration 10^{-4} m bis 10^{-3} m) bestimmten Halbstufenpotentialen mit Literaturwerten* (in Makrozellen gemessen)

Depolarisator	Grundelektrolyt	$E_{1/2}$ (ges. K. E.)	
		Mikrozelle	Literaturwert
$C_6H_5NO_2$	0,1 m HCl, 0,01% Gelatine, 5% Methanol	— 0,163 p_H 0,55	— 0,16 p_H 0,5
UO_2^{2+}	2 m CH_3COOH, 2 m $CH_3COO(NH_4)$, 0,01% Gelatine	— 0,448 p_H 4,6	— 0,448 p_H 4,8
Cd^{2+}	1 m KCl, 0,01% Gelatine	— 0,644	— 0,642
Cd^{2+}	0,1 m KCl, 0,005% Gelatine	— 0,597	— 0,599
Cd^{2+}	1 m NH_3, 1 m NH_4Cl, 0,01% Gelatine	— 0,805	— 0,81
Ni^{2+}	0,1 m KCl, 0,1 m KCN	— 1,405	— 1,42
Mn^{2+}	1 m KSCN, 0,01% Gelatine	— 1,53	— 1,533 bis — 1,553
nach der Dreielektrodentechnik:			
Cd^{2+}	0,1 m KCl, 0,005% Gelatine	— 0,598	— 0,599
Tl^{+}	0,1 m KCl, 0,005% Gelatine	— 0,456	— 0,456
Pb^{2+}	1 m KCl, 0,01% Gelatine	— 0,435	— 0,435

Mikrogramm-Mengen — oder weniger — der interessierenden Substanz zur Verfügung stehen. Die wiedergegebenen Messungen sind an 0,05 ml Lösung bei Depolarisatorkonzentrationen von 10^{-4} m bis 10^{-3} m durchgeführt worden. Die Ergebnisse stimmen innerhalb einiger Millivolt mit

den Literaturangaben (Makrozellen) überein. Eine sehr gute Übereinstimmung von $\pm$ 1 mV erhält man mit der Dreielektrodentechnik.

Bei Messungen von Spitzenpotentialen im square wave-Polarogramm muß man mit Schwankungen um 10 mV rechnen, wenn man sich auf die vom Gerät während der Aufnahme gezeichneten Spannungsmarken verläßt; d. h. bei Spannungsmessungen gegen die innere Elektrode (Bestimmungsmethode 1) oder gegen die getrennte Bezugselektrode in der pool-condenser-Schaltung (Bestimmungsmethode 3).

Mit der Dreielektrodentechnik (Bestimmungsmethode 2) erzielten wir auch bei der E_p-Messung die genauesten Werte. Die Reproduzierbarkeit von E_p betrug $\pm$ 2 mV. Bei reversiblen Reduktionen stimmte E_p mit $E^1/_2$ innerhalb der Streugrenze überein.

Tabelle 2. *Vergleich von nach den verschiedenen Methoden bestimmten E_p-Werten mit den Halbstufenpotentialen*
(Depolarisatorkonzentration 10^{-5} m bis $2 \cdot 10^{-4}$ m)

Bestimmungsmethode	Depolarisator	Grundelektrolyt	E_p (in Volt) m. Streugrenze	$E^1/_2$ (in Volt) Literaturwerte
1	Tl^+	1 m KCl	$-0{,}513 \pm 5$ mV	$-0{,}514$ (n.K.E.)
1	Ni^{2+}	1 m NaOH, 0,05 m KCN	$-0{,}885 \pm 5$ mV	
2	Ni^{2+}	1 m NaOH, 0,05 m KCN	$-1{,}392 \pm 2$ mV	$-1{,}39$ (ges.K.E.)
3	Ni^{2+}	1 m NaOH, 0,05 m KCN	$-1{,}395 \pm 5$ mV	$-1{,}39$ (ges.K.E.)
2	Tl^+	1 m KCl	$-0{,}474 \pm 2$ mV	$-0{,}475$ (ges.K.E.)
2	Tl^+	0,1 m KCl, 0,005% Gelatine	$-0{,}460 \pm 2$ mV	$-0{,}456$ (ges.K.E.)
2	Pb^{2+}	1 m KCl, 0,01% Gelatine	$-0{,}437 \pm 2$ mV	$-0{,}435$ (ges.K.E.)
2	Cd^{2+}	1 m KCl, 0,01% Gelatine	$-0{,}643 \pm 1$ mV	$-0{,}642$ (ges.K.E.)
2	Cd^{2+}	0,1 m KCl, 0,005% Gelatine	$-0{,}601 \pm 1$ mV	$-0{,}599$ (ges.K.E.)

In Tab. 2 sind einige Meßergebnisse mit deren Streuung und der angewendeten Meßmethode aufgenommen. Die Differenz zwischen den E_p-Werten von Ni, gemessen gegen die Hg-Bodenelektrode und gegen die Kalomelelektrode, stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der gemessenen Spannung zwischen der Kalomelelektrode und dem Bodenquecksilber in der Cyanidlösung von 0,512 V $\pm$ 1 mV überein.

Reproduzierbarkeit der Messungen von Grenz- und Spitzenströmen

Auf die Messung der Grenz- und Spitzenströme gründet sich die quantitative Auswertung einer Stromspannungskurve. Die dabei erreichbaren Reproduzierbarkeiten bedingen die Genauigkeiten der quantitativen polarographischen Analyse und sind daher für den Analytiker von besonderem Interesse.

Die Beispiele, an denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, sind so gewählt, daß sie sowohl reversible als auch irreversible Reaktionen, anorganische und organische Depolarisatoren, Oxydationen und Reduktionen, wäßrige und nichtwäßrige Lösungen umfassen. Weiter wird gezeigt, wie sich die Reproduzierbarkeit bei kleiner werdenden Depolarisatorkonzentrationen verschlechtert. Als letztes Beispiel ist aufgeführt, welche Reproduzierbarkeit man erwarten kann, wenn nicht die Konzentration einer Ionenart, sondern das Verhältnis der Konzentrationen zweier, reduzierbarer Ionenarten in einer Lösung interessiert.

Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. *Reproduzierbarkeiten der Grenzstrom-Messungen bei polarographischer und polarometrischer Auswertung (Gleichspannungspolarographie)*

Depolarisator	Konzentration	Grundelektrolyt	Reproduzierbarkeit von i_d (in Prozenten)		
			polarograph. Ausw.		polarometr. Ausw. durch Diff.
			bei $E_{1/2}$	durch Diff.	
Tl^+	10^{-3} m	0,1 m KCl, 0,01% Gelatine	$\pm$ 0,7	$\pm$ 0,7	$\pm$ 0,3
Tl^+ (Mikroz.)	10^{-3} m	(0,05 ml) 0,1 m KCl, 0,01% Gelatine	$\pm$ 3	—	—
Mn^{2+}	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$ m	1 m KSCN, $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ m $CuCl_2$, 0,01% Gelatine	$\pm$ 1,2	$\pm$ 0,7	$\pm$ 0,6
$C_6H_5NO_2$	10^{-3} m	0,1 m KCl, 0,01 m HCl, 10% Methanol, 0,02% Gelatine	$\pm$ 4	$\pm$ 3,5	$\pm$ 2,5
S	10^{-3}g-Atom/l	0,1 m NH_4Cl, 0,005% Brucin in Methanol	$\pm$ 1,3	$\pm$ 1,1	$\pm$ 0,3
Ascorbinsäure	10^{-3} m	0,1 m Na_2HPO_4, 0,05 m Citronensäure, p_H 4,8	$\pm$ 1,2	$\pm$ 0,8	$\pm$ 0,9
Cd^{2+}	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$ m	0,01 m KCl, $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ m $CuCl_2$, 0,002% Strophantin	$\pm$ 2	—	—
Cd^{2+}	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$ m	0,01 m KCl, $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ m $CuCl_2$, 0,002% Strophantin	$\pm$ 17	—	—
Zn^{2+} : Cd^{2+} Verhältnis	$4 \cdot 10^{-3}$ m : $1 \cdot 10^{-3}$ m	1 m KCl, 1 m NH_3, 0,01% Gelatine	$\pm$ 1,1	$\pm$ 0,6	$\pm$ 0,4

Das Tl^+-Ion steht als Vertreter anorganischer Ionen, welche in einem mittleren Spannungsbereich reversibel reduziert werden. Die Reproduzierbarkeit beträgt bei polarographischer Registrierung $\pm$ 0,7% bei Vermessung am Halbstufenpotential und $\pm$ 0,7% bei Differenzmessung, bei polarometrischer Aufnahme $\pm$ 0,3%. Bei Aufnahmen mit 0,05 ml Lösung in der Mikrozelle verschlechtert sich die Reproduzierbarkeit auf $\pm$ 3%.

Das Mn^{2+}-Ion wird erst im stärker negativen Spannungsbereich (— 1,5 V) irreversibel reduziert. Bei diesen Spannungen werden schon größere Anforderungen an die Capillaren gestellt. Außerdem ist der Grenzstrom nur in einem kleinen Spannungsbereich gut ausgebildet. Die Reproduzierbarkeiten wurden hier bei Anwesenheit eines bei positiverem Potential reduzierten Depolarisators ($1{,}7 \cdot 10^{-3}$ m $CuCl_2$) bestimmt. Sie betragen $\pm$ 1,2%, $\pm$ 0,7% bzw. $\pm$ 0,6% in der oben beachteten Reihenfolge.

Nitrobenzol ist ein Vertreter der organischen Depolarisatoren. Die Reduktion zu Phenylhydroxylamin geschieht in einer befriedigend gut ausgebildeten Stufe mit den Reproduzierbarkeiten: $\pm$4%, $\pm$3,5% bzw. $\pm$2,5%.

In Methanol als Lösungsmittel, NH_4Cl als Leitsalz und Brucin als Dämpfer läßt sich elementarer Schwefel polarographieren. Dabei tritt das sonst bei der Schwefelreduktion beobachtete Minimum in der Stromspannungskurve[15] nicht auf. Wegen der Reaktion des gelösten Schwefels mit Quecksilber darf hier nicht mit Quecksilber-Bodenelektrode gearbeitet werden. Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß man auch in organischen Lösungsmitteln zu guten Reproduzierbarkeiten kommen kann.

Ascorbinsäure ist ein organischer Depolarisator, der an der Tropfelektrode oxydiert wird. Die daraus resultierende anodische Stufe ist mit Reproduzierbarkeiten von $\pm$ 1,2%, $\pm$0,8% bzw. $\pm$ 0,9% vermeßbar.

Die Verschlechterung der Reproduzierbarkeit beim Übergang von den günstigen (etwa 10^{-3} m) zu kleineren Konzentrationen wurde am Beispiel des Cd^{2+} geprüft. Es zeigte sich, daß die Reproduzierbarkeit bei $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ m und $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ m noch $\pm$ 2% beträgt. Bei kleineren Konzentrationen nahmen die Schwankungen stark zu: $\pm$ 17% bei $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ m Cd^{2+}-Lösung. Die Messungen konnten nur noch mit dem Schreiberpolarographen durchgeführt werden.

Wenn nicht die Konzentration einer einzelnen Ionenart, sondern das Verhältnis der Konzentrationen interessiert, so liegt ein für die Polarographie besonders günstiger Fall vor. Die Reproduzierbarkeiten der Verhältnisse i_{Zn} zu i_{Cd} haben wir zu $\pm$ 1,1%, $\pm$ 0,6% bzw. $\pm$ 0,4% für die 3 Auswerteverfahren bestimmt.

Den Ergebnissen der Gleichspannungspolarographie sollen nun die der Wechselspannungspolarographie an denselben Beispielen gegenübergestellt werden. Lediglich die Depolarisatorkonzentration ist — die gesteigerte Empfindlichkeit im square wave-Polarographen nutzend — um den Faktor 100 gesenkt. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, ist die Reproduzierbarkeit trotz der gesenkten Konzentrationen noch gut.

Das Wechselspannungspolarogramm der 10^{-5} m Tl^+-Lösung liefert bei $^1/_8$ der maximalen Empfindlichkeitseinstellung des square wave-Polarographen noch eine Spitzenhöhe von 150 (mm), die auf $\pm$ 0,5% reproduzierbar ist.

Die Irreversibilität der Mn^{2+}-Reduktion ist die Ursache der gegenüber einer reversiblen Reduktion stark verkleinerten Spitzenhöhe, die bei $^1/_2$ der maximalen Empfindlichkeit nur 160 (mm) beträgt. Daraus erklärt sich die schlechte Reproduzierbarkeit von $\pm$ 3,5%.

Nitrobenzol gibt eine überraschend gute Reproduzierbarkeit.

Tabelle 4.
Reproduzierbarkeiten der Spitzenstrom-Messungen (Wechselspannungspolarographie)

Depolarisator	Konzentration	Grundelektrolyt	Reproduzierbarkeit von i_p %
Tl^+	10^{-5} m	1 m KCl	$\pm$ 0,5
Mn^{2+}	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$ m	1 m KSCN	$\pm$ 3,5
$C_6H_5NO_2$	10^{-5} m	0,5 m LiCl, 0,01 m HCl, 10% Methanol	$\pm$ 1,1
S	10^{-5}g-Atom/l	0,1 m NH_4Cl, 0,005% Brucin in Methanol	$\pm$ 2
Ascorbinsäure	10^{-5} m	0,2 m Essigsäure, 1 m Natriumacetat, p_H 5,1	$\pm$ 4
Cd^{2+}	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$ m	0,2 m KCl	$\pm$ 1,8
Cd^{2+}	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$ m	0,2 m KCl	$\pm$ 3
Cd^{2+} (Mikroz.)	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$ m	(0,2 ml) 0,2 m KCl	$\pm$ 14
Cd^{2+}	$0{,}5 \cdot 10^{-7}$ m	0,2 m KCl	$\pm$ 10
Zn^{2+} : Cd^{2+} Verhältnis	$4 \cdot 10^{-5}$ m :1 $\cdot 10^{-5}$ m	1 m KCl, 1 m NH_3	$\pm$ 1,4

Elementarer Schwefel wird sehr empfindlich im Wechselspannungspolarogramm angezeigt. Die anormal scharfe Spitze erschwert jedoch die Auswertung.

Die Oxydation der Ascorbinsäure wird weniger empfindlich angezeigt. Die Spitzenhöhe ist innerhalb $\pm$ 4% reproduzierbar. Hier, wie auch bei der Schwefel-Aufnahme, dient ein Graphitstab als Gegenelektrode.

Die Zunahme der Schwankungsbreite von i_p bei abnehmender Konzentration wurde ebenfalls an Cd^{2+} als Depolarisator geprüft. Die Reproduzierbarkeit verschlechterte sich von $\pm$ 1,8% bei $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ m-Lösung und $\pm$ 3% bei $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ m- zu $\pm$ 10% bei $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ m-Lösung.

Es ist beachtlich, daß sich das Cd^{2+} in 0,2 ml $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ m-Lösung noch auf $\pm$ 14% genau bestimmen läßt.

Die Reproduzierbarkeitsbestimmungen an Zn-Cd-Lösungen brachten mit $\pm$ 1,4%, wie erwartet, ein gutes Resultat.

Die Vorzüge der square wave-Polarographie treten bei Untersuchungen von verdünnten Lösungen (Konzentrationsbereich zwischen $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ m und 10^{-5} m) hervor, besonders deutlich bei reversiblen Reduktionen (z. B. bei Tl^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, S).

Bemerkungen zur Auswertung von Gleichspannungspolarogrammen

Bei der Auswertung von mit einem Tintenschreiber registrierten Strom-Spannungskurven kann man die mit einem Polarometer erhaltenen Reproduzierbarkeiten nicht erzielen. Wir haben gefunden, daß

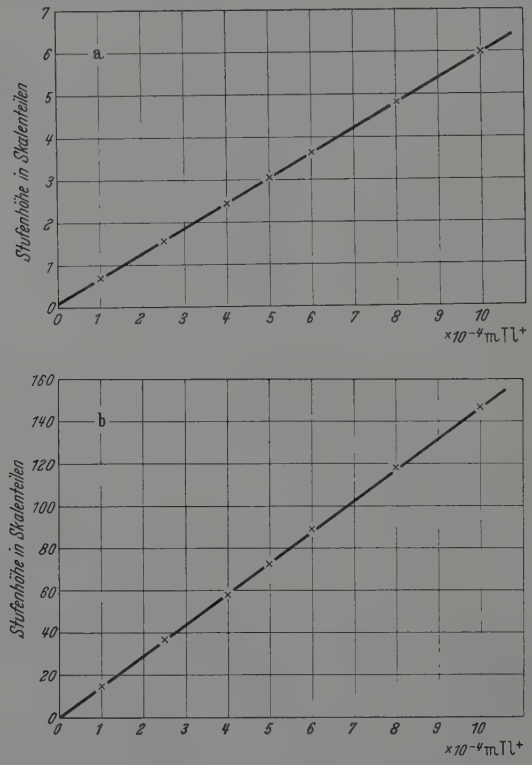


Abb. 4 a u. b. Eichkurve für Tl^+-Ionen: a Polarometrische Auswertung nach der Differenzmethode, b Vermessung der Stufen bei $E_{1/2}$ (nach Verlängerung von Grund- und Grenzstrom)

die Auswertung durch Differenzbildung der Ströme an 2 festgelegten Potentialen (vor allem bei Vermessung von schlecht ausgebildeten Stufen) reproduzierbarere Ergebnisse als die Vermessung beim Halbstufenpotential nach Verlängerung von Rest- und Grenzstrom liefert (Abb. 3. S. 106).

Es ist jedoch bemerkenswert, daß man nach der ersten Methode einen Kapazitätsstromanteil miterfaßt. Das zeigt sich beim Vergleich der

nach den beiden Methoden aufgenommenen Eichkurven (Abb. 4a u. b). Die nach dem Differenzverfahren aufgenommene Eichkurve schneidet die i-Achse bei einem positiven Wert. Dieser Umstand muß bei der Auswertung von Analysen durch Eichzusatz oder Vergleichsaufnahme (nicht aber bei Auswertung an Hand von Eichkurven) berücksichtigt werden.

Bei der polarographischen und polarometrischen Aufnahme von Eichkurven für Tl^+ und Mn^{2+} zeigte sich, daß die Abweichung von der Linearität (die sowohl in der Ilkovič- als auch in den korrigierten Ilkovič-Gleichungen enthalten ist) kleiner ist als die für die einzelnen Fälle bestimmten Reproduzierbarkeiten.

Absolutpolarographische Bestimmungen stützen sich auf die in der Literatur für den interessierenden Depolarisator in einem definierten Grundelektrolyten angegebene Diffusionsstromkonstante. Nach der Bestimmung von i_d, m und t läßt sich dann die Konzentration berechnen:

$$C = \frac{i_d}{I\, m^{2/3}\, t^{1/6}}.$$

Es wird dazu keine Eichkurve und keine Vergleichslösung benötigt. Nun besteht aber eine ausgeprägte Abhängigkeit der Diffusionsstromkonstanten von Y (siehe Abb. 1, S. 103). Leider fehlen jedoch in den Zusammenstellungen die Angaben von den Y-Werten, auf die die I-Werte bezogen sind. Da man sich bei Arbeiten mit üblichen Capillaren in dem linear ansteigenden Teil der I-Y-Kurve befindet, hat man mit einer Unsicherheit von $\pm$ 2,5% im I-Wert zu rechnen. Das entspricht etwa einem Fehler von $\pm$ 2,5% in der Konzentrationsbestimmung.

Eine Verbesserung träte ein, wenn man die I-Werte einheitlich für den Y-Wert 1 angäbe. Bei $Y = 1$ hat man sehr günstige Elektrodeneigenschaften, außerdem befindet man sich dabei in dem theoretisch erfaßbaren Teil der I-Y-Kurve. Nach unseren Ergebnissen kann man bei dieser Arbeitsweise eine Genauigkeit von 1% erwarten.

Zusammenfassung

Die bei polarographischen Messungen erzielbaren Reproduzierbarkeiten werden bestimmt. Dabei werden die Reproduzierbarkeiten von Halbstufenpotential- und Grenzstrombestimmungen in der Gleichspannungspolarographie denen von Spitzenpotential- und Spitzenstrommessungen in der Wechselspannungspolarographie gegenübergestellt.

Die Eigenschaften der Tropfelektroden sind entscheidend für die Erzielung der optimalen Reproduzierbarkeit. Die Auswahl geeigneter Capillaren wird daher eingehend beschrieben.

Fräulein M. Kaukewitsch und Herrn R. W. Schulte sei an dieser Stelle für ihre Mitarbeit, Herrn Dr. G. Iwantscheff für viele Anregungen gedankt.

Literatur

[1] Barker, G. C., u. I. L. Jenkins: Analyst **77**, 685 (1952); vgl. diese Z. **140**, 45 (1953). — [2] Breyer, B., F. Gutmann u. S. Hacobian: Austral. J. sci. Res., Ser. A **4**, 595 (1951). — [3] Furness, W.: Analyst **77**, 345 (1952); vgl. diese Z. **138**, 367 (1953). — [4] Hans, W., W. Henne u. E. Meurer: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 836 (1954). — [5] Hans, W., u. F. v. Sturm: Angew. Chem. **65**, 393 (1953); vgl. diese Z. **144**, 201 (1955). — [6] Ilkovič, D.: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **4**, 480 (1932); vgl. diese Z. **106**, 53 (1936). — [7] Ilkovič, D.: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **6**, 498 (1934); vgl. diese Z. **107**, 134 (1936); J. Chim. physique **35**, 129 (1938). — [8] Lingane, J. J.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 583 (1943). — [9] Meites, L.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2293 (1950); Taylor, J. K., u. S. W. Smith: J. Res. nat. Bur. Standard **56**, 143 (1956). — [10] Müller, O. H.: Analyt. Chemistry **23**, 1175 (1951). — [11] Stackelberg, M. v.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 338 (1953). — [12] Strehlow, H.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 420 (1951). — [13] Strehlow, H., u. M. v. Stackelberg: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 51 (1950). — Lingane, J. J., u. B. A. Loveridge: J. Amer. chem. Soc. **72**, 438 (1950); vgl. diese Z. **139**, 204 (1953). — Kambara, T., u. I. Tachi: Bull. chem. Soc. Japan **25**, 284 (1952). — Koutecký, J.: Čs. Čas. Fys. **2**, 117 (1952); Czechoslov. J. Physics **2**, 50 (1953). — [14] Sturm, F. v.: J. polarograph. Soc. **1958**, 28. — [15] Sturm, F. v.: Diss. Bonn 1954. — Stackelberg, M. v., W. Hans u. G. Hauck: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 473 (1957). — [16] Vlček, A. A.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 862 (1954).

Dr. F. von Sturm, Forschg.-Lab. der Siemens-Schuckertwerke, Erlangen, Werner-von-Siemensstr. 50

Aus dem Institut für Anorganisch-Chemische Technologie und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Zur titrimetrischen Bestimmung des Wolframations als Bleiwolframat

Von

H. Grubitsch, N. Özbil und K. Kluge

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 27. September 1958)

Bei der fällungstitrimetrischen Bestimmung des Wolframations wird von der Schwerlöslichkeit der Ba-[1,2,14] und Pb-Salze[4,5,9,12,13], ferner der Hg^{I}-, Ag-Salze[3], Ca-Salze[15] und Cd-Salze[6] Gebrauch gemacht. Außer den genannten Methoden gibt es in der Literatur eine Fülle von Vorschlägen, die aber kaum Anwendung gefunden haben.

Das Bleiwolframat fällt aus neutralen Lösungen stöchiometrisch aus, bildet flockige, sich rasch absetzende Niederschläge geringer Löslichkeit und erscheint daher für die titrimetrische Bestimmung besonders geeignet. Wir haben uns bemüht, die optimalen Bedingungen bei der

Fällung des Wolframations mit Bleinitrat mit potentiometrischer Endpunktsanzeige und mit Adsorptionsindicatoren hinsichtlich der Fällungstemperaturen, des Einflusses der Wasserstoffionenkonzentration bzw. anwesender Neutralsalze festzustellen und berichten im folgenden über die durchgeführten Versuche und ihre Ergebnisse.

1. Elektroden

Indicatorelektrode Blei. Auch bei verschiedener Vorbehandlung der Bleielektrode, wie Schmirgeln, Schaben, Anätzen, konnten in Übereinstimmung mit Literaturangaben[7,12] keine reproduzierbaren Potentialwerte erhalten werden.

Indicatorelektrode Platin. An der Platinelektrode traten in der Nähe des Äquivalenzpunktes nicht reproduzierbare Potentialanstiege[8] (~ 50mV) auf.

Indicatorelektrode Wolfram. Brintzinger u. Jahn[1] stellten fest, daß der Endpunkt einer Wolframatbestimmung mit Bleinitrat als Titrator potentiometrisch an einer geglühten Wolframelektrode mit sehr guter Genauigkeit festgestellt werden kann. Bei unseren Versuchen traten auch bei Verwendung eines blanken (geschmirgelten) Wolframdrahtes als Indicatorelektrode scharfe Potentialsprünge (~ 100 mV) auf, die bei 20° C etwa 4—6 Fehler-% vor dem Äquivalenzpunkt, bei 50° C im Äquivalenzpunkt, bei 75° C wieder 1,5—3 Fehler-% vor dem Äquivalenzpunkt lagen. Bei 20° C war die Fällung des Bleiwolframates schleimig, bei 50° C und 75° C klärte sich die Lösung im Äquivalenzpunkt und der Niederschlag fiel grobkörnig aus. Als Bezugselektrode fand die gesättigte Kalomelelektrode Anwendung. — An Stelle dieser läßt sich auch die Kombination W/Pt verwenden, wobei das Pt die „langsame Elektrode" bildet. Sowohl bei den Elektrodenkombinationen W/ges. Kalomelelektrode als auch W/Pt treten kurz vor dem Äquivalenzpunkt Unregelmäßigkeiten im Potentialverlauf auf, wie aus Tab. 1 (S. 116) hervorgeht. Die Einstellzeit in der Nähe des Äquivalenzpunktes beträgt bei Zugabe von je 0,02 ml bei 50° C etwa $^1/_2$ min. Der Sprung im Äquivalenzpunkt ist sehr ausgeprägt und scharf.

Die indirekte Wolframatbestimmung durch Fällen mit einem Überschuß von Bleinitratlösung in der Siedehitze, Rücktitration des überschüssigen Bleis mit einer Hexacyanoferrat(II)-lösung und potentiometrische Endpunktsanzeige durch Änderung des Redoxpotentials des Systems $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ gibt nach eigenen Versuchen nur einen sehr kleinen Sprung. Zur Rücktitration müssen mindestens 20 mg Pb^{2+} in 100 ml vorhanden sein.

Auch die Verwendung einer Elektrodenkombination $Pb_2[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_4]$/Pt [wobei man dem Titrand vor der Titration eine Aufschlämmung von Bleihexacyanoferrat(II) zufügt, die 1 mg Kalium-

Tabelle 1. *Titration von 80 mg W als Na_2WO_4-Lösung mit 0,05 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung bei 50° C*
Theoretischer Verbrauch 7,99 ml $Pb(NO_3)_2$-Lösung

$Pb(NO_3)_2$-Lösung ml	Elektrodenkombination			
	W/Kalomel ges.		W/Pt	
	I mV Δ	II mV Δ	I mV Δ	II mV Δ
0,00	276	268	664	650
5,00	278	268	658	630
7,80	252	230	578	561
7,82	248	228	572	556
7,84	242	228	567	554
7,86	244	227	570	558
7,88	246	225	574	559
7,90	248	223	578	557
7,92	246 > 2	225	571	553
7,94	244 > 5	226 > 8	570 > −1	550 > −2
7,96	239 > *36*	218 > 19	571 > *43*	552 > 11
7,98	203 > 23	199 > *48*	528 > 29	541 > *71*
8,00	180 > 7	151 > 2	499 > 8	470 > 7
8,02	173 > 2	149 > 3	491 > 4	463 > 3
8,04	171 > 3	146 2	487 4	460 6
8,06	168 2	144 3	483 1	454 2
8,08	166	141	482	452
	7,97 ml	*7,99 ml*	*7,97 ml*	*7,99 ml*

hexacyanoferrat(III) enthält], gibt mit Bleinitratlösung bei 50° C bei einer direkten Endpunktsanzeige zwar einen richtigen, im Äquivalenzpunkt liegenden, aber so kleinen Sprung, daß er leicht übersehen werden kann.

2. Adsorptionsindicatoren

Raichinstein u. Korobov[11] empfehlen die direkte Titration des Wolframations mit Bleinitratlösung in der Hitze, wobei die Feststellung des Endpunktes mit Adsorptionsindicatoren, wie Diaminechtscharlach 6 BS und anderen Azofarbstoffen, erfolgt. Diese Farbstoffe werden nahe dem Äquivalenzpunkt am Niederschlag ohne Farbänderung adsorbiert; nach Absitzen des Niederschlages erscheint die überstehende Flüssigkeit farblos. Die Titrationsgeschwindigkeit wird durch das Absitzenlassen des Niederschlages verzögert.

Um die Titration zu beschleunigen, versuchten wir, mit Mischindicatoren zu arbeiten, deren eine Komponente von möglichst komplementärer Farbe nicht adsorbiert wurde, so daß im Umschlagspunkt eine Farbänderung in der Lösung eintrat.

Von den Farbstoffen 1. Benzoscharlach 4 BS, 2. Benzoscharlach 7 BS (Bayer), 3. Diaminechtscharlach 6 BS (Cassella), 4. Azorubin S, 5. Kongo-

blau BX, 6. Kongocorinth B, 7. Aminschwarzgrün B (Agfa), die wir in 0,2%igen wäßrigen Lösungen angewendet haben, werden die Farbstoffe 1, 2, 3, 5, in der Nähe des Äquivalenzpunktes vollkommen adsorbiert, 6 und 7 werden dagegen nicht adsorbiert. Farbstoff 7 zeigt in verdünnter Lösung eine rein blaue Farbe und eignet sich gut als Mischkomponente mit den roten Farbstoffen 1,2,3 bzw. dem rotvioletten Farbstoff 5.

Die Ergebnisse der Titrationsversuche mit reinen Lösungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

mg W	Aminschwarzgrün B plus Benzoscharlach 4 BS s	Diaminechtscharlach 6 BS s	Benzoscharlach 7 BS s	Kongoblau BX s
10	9,92 ± 0,05	9,90 ± 0,08	10,08 ± 0,10	9,98 ± 0,03
	syst. F. — 0,8%	— 1,0%	+ 0,8%	— 0,2%
20	19,90 ± 0,07	19,80 ± 0,06	20,09 ± 0,12	19,98 ± 0,07
	syst. F. — 0,5%	— 1%	+ 0,4%	— 0,1%
30	29,92 ± 0,12	29,84 ± 0,07	30,01 ± 0,07	29,94 ± 0,07
	syst. F. ± 0,2%	— 0,5%	—	— 0,2%
40	39,92 ± 0,05	39,92 ± 0,10	40,06 ± 0,12	40,00 ± 0,06
	syst. F. — 0,15%	— 0,15%	+ 0,15%	—
60	60,03 ± 0,09	59,88 ± 0,06	60,09 ± 0,12	60,00 ± 0,08
	syst. F. —	— 0,2%	+ 0,1%	—
100	—	—	—	100,05 ± 0,09
200	—	—	—	200,2 ± 0,08
				—

Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt, mit je 3—4 Tropfen der beiden Farbstofflösungen auf 40—50 ml Titrand versetzt, und, ohne weiter zu erhitzen, unter stetem Schwenken mit Bleinitratlösung in rascher Tropfenfolge titriert.

Bei Titrationen unter 30 mg W muß die Indicatormenge auf je 2 Tropfen der beiden Farbstofflösungen verringert werden. Die Farbstoffkombination Aminschwarzgrün B plus Kongoblau BX gibt in reinen Lösungen die besten Ergebnisse. Bei Wolframmengen bis zu 30 mg W fällt der Niederschlag schleimig aus; der Endpunkt wird dadurch etwas unscharf, so daß Schwankungen der Einzelwerte um ± 1 Fehler-% auftreten können. Bei größeren Wolframmengen ballt sich der Niederschlag im Endpunkt grobkörnig zusammen; der mittlere Fehler s beträgt ± 0,08 Fehler-%.

3. Einfluß des p_H-Wertes

Die unter Punkt 1 und 2 angeführten Ergebnisse wurden mit reinen Natriumwolframat- (0,05485 m; p_H 7,8) und Bleinitrat- (0,05490 m; p_H 4,2) Lösungen erhalten. Ringbom[12] sowie Raichinstein u. Korobov[11] wiesen darauf hin, daß geringe Abweichungen von der neutralen Reaktion bereits zu großen Fehlern Anlaß geben.

Wir haben daher den p_H-Verlauf bei der Fällung einer reinen Natriumwolframatlösung (80,7 mg W, p_H 7,8, mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt; p_H 7,5) mit 0,05 m Bleinitratlösung bei 20° C und bei 50° C mittels einer Glaselektrode verfolgt. Abb. 1 zeigt, daß die Änderung des p_H-Wertes nicht zur Endpunktsbestimmung geeignet ist. Im Äquivalenzpunkt liegt der p_H-Wert bei 50° C zwischen 6 und 6,5. Dieses von

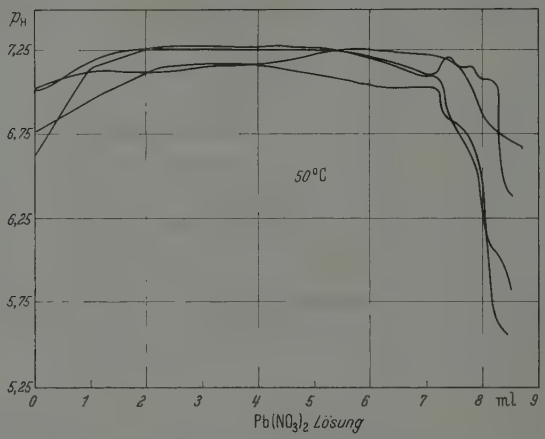


Abb. 1. p_H-Abhängigkeit bei der Titration von 80 mg W in 100 ml mit 0,05 m Bleinitratlösung bei 50° C. Theoretischer Äquivalenzpunkt bei 7,99 ml

Ringbom[12] abweichende Ergebnis ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß dieser mit wesentlich höheren Anfangsalkalitäten (Umschlag Phenolphthalein) arbeitete. Da die Fällung bei höheren p_H-Werten nicht stöchiometrisch verläuft, haben wir diese Frage nicht weiter verfolgt.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener p_H-Werte wurden Titrationen bei 50° C in gepufferten Systemen durchgeführt. Als Puffer fand das System Borat-Salpetersäure Verwendung, das analog den Sörensen-Clarkschen Borat-Salzsäurepuffergemischen hergestellt wurde. Zu 100 ml Titrand wurden 10 ml des Puffergemisches zugesetzt; die Konstanz des p_H-Wertes ($\pm$ 0,05 p_H) wurde mittels einer Glaselektrode kontrolliert. Die Endpunktsanzeige erfolgte potentiometrisch (W/ges. Kalomelelektrode; W/Pt). In Übereinstimmung mit den Titrationen in den reinen ungepufferten Lösungen traten bei p_H 6—6,5 ausgezeichnet reproduzierbare Potentialsprünge auf. Ein systematischer Fehler von —0,1 bis 0,2 Fehler-% ist offenbar durch den Fremdsalzeinfluß verursacht worden. Sowohl bei höheren als auch bei niederen p_H-Werten stieg

der systematische Fehler stark an. Bei p_H 6,9 fand der Sprung um 4,5 Fehler-% zu spät statt; bei p_H 7,6 und darüber trat kein Potentialsprung auf.

Müller u. Mehlhorn[8] nehmen an, daß die (geglühte) Wolframelektrode als Oxydelektrode wirkt und auf die p_H-Änderung im Äquivalenzpunkt anspricht. Da der Potentialsprung an der Wolframelektrode in gepufferten Lösungen bei p_H 6,5 in gleicher Stärke wie im ungepufferten System auftritt, kann aber diese Ansicht[8] nicht zu Recht bestehen.

4. Neutralsalzeinfluß und störende Ionen

Bereits Ringbom[12] wies auf den ungünstigen Einfluß größerer Mengen von Neutralsalzen auf die potentiometrische Fällungstitration von Wolframat mit Bleinitrat hin.

Bei der Endpunktsbestimmung mit den oben angegebenen Farbstoffkombinationen ist der Farbumschlag bei Anwesenheit von einigen Zehntelgrammen Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Natrium- oder Kaliumacetat nicht mehr zu erkennen. Bei Anwesenheit von 1 g KNO_3 oder $NaNO_3$ (Aufschluß!) ist die Indicatorkombination Aminschwarzgrün B plus Diaminechtscharlach 6 BS vorzuziehen, die bei Wolframmengen über 30 mg bei einem systematischen Fehler von etwa $-0{,}1$-Fehler-% innerhalb $\pm$ 0,2 Fehler-% reproduzierbare Werte liefert.

Komplexbildner (Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Phosphation usw.) müssen abwesend sein. Da Wolframate gewöhnlich mittels eines alkalisch oxydierenden Aufschlusses in Lösung gebracht werden, muß darauf geachtet werden, daß störende Ionen wie Carbonat, Aluminat, Plumbat, Molybdat, Chromat, Vanadat usw. abwesend sind.

Die Abtrennung des Molybdats von Wolframat kann bei Gegenwart von Citronensäure aus 2 n Salzsäure durch 3maliges Extrahieren mit Acetylaceton-Chloroform (1:1), Abdestillieren des Extraktionsmittels, Zerstören der Citronensäure durch Abdampfen mit Salzsäure + H_2O_2 erfolgen, wobei die Molybdatbestimmung oxydimetrisch (Silberreduktor) oder komplexometrisch[10] durchgeführt werden kann. Hierüber wird gesondert berichtet werden. Ferner soll versucht werden, auch das Wolframation durch selektive Extraktion von den Lösungsgenossen zu trennen und damit einer genauen Bestimmung zuzuführen.

Arbeitsvorschrift

Die Wolframationen enthaltende (alkalische) Lösung (die aber keine der oben genannten störenden Ionen enthalten darf), wird mittels stickoxydfreier Salpetersäure schwach sauer gemacht (2—3 Tropfen 0,1%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Bromthymolblau als Indicator), zur Austreibung der Kohlensäure einige Minuten gekocht und sodann mit carbonatfreier Natronlauge genau auf die grüne Umschlagfarbe des Bromthymolblaus eingestellt. Bereits geringe Abweichungen nach Gelbgrün oder Blau führen zu Fehlergebnissen.

a) Potentiometrische Indikation. Die Titration erfolgt bei 50° C unter Rühren (Magnetrührer) mit 0,05 m Bleinitratlösung, wobei als Elektrodensysteme die Kombinationen W/ges. Kalomelelektrode oder W/Pt Anwendung finden können. Die Zugabe des Titranden soll tropfenweise erfolgen; die Annäherung an den Endpunkt macht sich durch einen kleinen Potentialanstieg (5—10 mV) bemerkbar. Nun titriert man mit Anteilen von je 0,02 ml unter jedesmaligem Warten von $^1/_2$ min bis zum Sprung (Potentialabfall 100—150 mV), der sehr scharf und steil ist.

b) Bei der Indikation mittels Adsorptionsindicatoren muß zunächst das Bromthymolblau durch etwas Bromdampf und Aufkochen zerstört werden. Man verwendet bei Anwesenheit von Neutralsalzen die Indicatorkombination Aminschwarzgrün B + Diaminechtscharlach 6 BS (je 3—4 Tropfen der 0,2%igen wäßrigen Lösungen), und titriert unter stetem Umschwenken die sich von Siedehitze abkühlende Lösung in rascher Tropfenfolge mit der Bleinitratlösung, bis eine Änderung des Farbtones sichtbar wird. Bei tropfenweiser Zugabe des Titrators färbt sich die Flüssigkeit im Äquivalenzpunkt blau, der Niederschlag rot. Dieser Punkt ist bei Wolframmengen über 30 mg sehr scharf erkennbar. Die Titration soll in einem Flüssigkeitsvolumen von etwa 50 ml durchgeführt werden. Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt etwa ± 0,1—0,2 Fehler-%.

Zusammenfassung

Es wird über die Bedingungen bei der Fällungstitration von Wolframation mit Bleinitratlösung mit potentiometrischer bzw. mit einer neu entwickelten Endpunktsanzeige mittels Adsorptions-Mischindicatoren berichtet. Die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethoden, für die Arbeitsvorschriften gegeben werden, beträgt ± 0,1—0,2 Fehler-%.

Literatur

[1] Brintzinger, H., u. E. Jahn: diese Z. **94**, 396 (1933); Angew. Chem. **47**, 456 (1934); vgl. diese Z. **114**, 224 (1938). — [2] Buscarons, Ubeda F., E. L. Gonzales u. A. Herrera: An. Física Quím. **42**, 1139 (1946); vgl. Chem. Abstr. **1948**, 7195b. — [3] Candea, C., u. I. G. Murgulescu: Bull. Soc. chim. Romania **17**, 223 (1935); vgl. Chem. Zbl. **1937** I, 3525. — [4] Evans, B. S.: Analyst **64**, 2 (1939); vgl. diese Z. **121**, 361 (1941). — [5] Fiorentino, G.: Giorn. Chim. ind. appl. **3**, 56 (1921); vgl. diese Z. **62**, 362 (1923). — [6] Ježo, I.: Chem. Zvesti **5**, 157 (1951); vgl. Chem. Abstr. **1952**, 3458b. — [7] Müller, E.: Die elektrometrische Maßanalyse, 7. Aufl., Verlag Steinkopff 1944, S. 63. — [8] Müller, E., u. K. Mehlhorn: diese Z. **96**, 173 (1934). — [9] Noda Ichiroku: J. electrochem. Assoc. Japan **8**, Nr. 7, 11 (1940); vgl. Chem. Zbl. **1941**, II, 2713. — [10] Püschel, R., E. Lassner u. R. Scharf: diese Z. **163**, 104 (1958) .— [11] Raichinstein, Z., u. N. Koborov: diese Z. **104**, 192 (1936); Ž. obšč. Chim. **3** (65), 531 (1933); vgl. diees Z. **111**, 28 (1937/38); Ž. prikl. Chim. **8**, 154 (1935); **11**, 550 (1938); vgl. diese Z. **109**, 278 (1937); **121**, 361 (1941). — [12] Ringbom, A.: Acta Acad. Aboensis, Math. Physica **8**, Nr. 5 (1934); vgl. diese Z. **103**, 202 (1935). — [13] Rother, E., u. G. Jander: Angew. Chem. **43**, 931 (1930). — [14] Santos Romero, M.: An. Física Quím. **42**, 985 (1946); vgl. Chem. Abstr. **1947**, 5052e. — [15] de Sousa, A.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 309 (1953); vgl. diese Z. **144**, 231 (1955).

Prof. Dr. H. Grubitsch, Inst. f. anorg.-chem. Technologie u. analyt. Chemie der Technischen Hochschule, Graz, Lessingstr. 25 (Österreich)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

1. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Gaschromatographie. P. Etemad-Moghadame[1] gibt einen *Überblick über die Theorie, Arbeitsweise und Anwendungsmöglichkeiten der Gaschromatographie.* Er behandelt die Theorie der Verteilungschromatographie zwischen gasförmigen und flüssigen Phasen, die experimentelle Anordnung, und die günstige Auswahl von stationärer und mobiler Phase, Temperatur, Durchflußgeschwindigkeit und Dimensionen der Kolonne. Zuletzt werden Beispiele zur Analyse gegeben.

[1] Chim. analytique **40**, 149—155 (1958). Inst. Français du Pétrole (Frankreich). D. Jentzsch

N. M. Turkel'taub und A. A. Žuchovickij[1] behandeln ausführlich die *Theorie der Gaschromatographie*, insbesondere werden die Gleichungen abgeleitet, die die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit in einer Sorbensschicht von gegebener Länge und die Kriterien der Trennung wiedergeben. Es werden Entwicklungs-, Verteilungschromatographie, stationäre und nichtstationäre Chromatographie (Verwendung eines von der Zeit unabhängigen Temperaturfeldes) berücksichtigt. Die Anwendbarkeit der abgeleiteten Formeln wird am Beispiel der Trennung gasförmiger Kohlenwasserstoffe erläutert.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1023—1034 (1957) [Russisch]. W. Böhm

J. Janák, M. Krejčí und H. E. Dubský[1] untersuchen die *Eignung der Zeolithe als Adsorptionsmittel in der Gaschromatographie* an einem künstlichen Al—Ca-Zeolith („Molecular Sieve Type 5A", Linde Air Products, London), dem auf Grund der chemischen Analyse die Zusammensetzung $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ zukommt und der nach der röntgenographischen Untersuchung ein einfaches kubisches Gitter besitzt. An dem Adsorbens werden die charakteristischen Elutionsvolumina von H_2, O_2, N_2, CO und CH_4 festgestellt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Trennung der genannten Gase (in Argon als Trägergas) bzw. die Trennung von He, O_2, N_2, CO und CH_4 (mit H_2 als Trägergas) in sehr kurzer Zeitdauer (max. 10 min) und bei Raumtemperatur (etwa 22° C) durchgeführt werden können, wobei die Analyse bei einfacher Eichung auch quantitative Resultate liefert. Es wird auf dem handelsüblichen Apparat „Griffin & George, London", mit Vakuumsystem gearbeitet bei Indikation mit Wärmeleitfähigkeitszellen, die in einem Thermostat mit erzwungener Luftumwälzung untergebracht sind. Das Adsorbens wird auf die Korngröße 0,2—0,4 mm durchgesiebt und nach Aktivierung in Mengen von etwa 20 g in Glaskolonnen gefüllt. An der Luft nimmt der Zeolith begierig Feuchtigkeit (bis 19%) und CO_2 (bis 13%) auf. Die differentielle thermische Analyse zeigt, daß der Zeolith das adsorbierte CO_2 und das okkludierte Wasser bei 105° C, das Konstitutionswasser bei 300° C abspaltet; bis 3% CO_2 bleiben irreversibel adsorbiert. Die optimale Temperatur der Aktivierung liegt zwischen 350—600° C. — Die Trennung der Gase ist dadurch bedingt, daß das Adsorbens in seiner regelmäßigen kristallinischen Ausbildung in sehr homogener Verteilung feine Poren[2] enthält, deren Querschnitt in der Größenordnung den Molekülvolumina der adsorbierten Gase entspricht; das Trägergas muß also auch so gewählt werden, daß es die Poren des Adsorbenses nicht blockiert. Bei Aktivierung des Adsorbenses, d. h. bei

fortschreitender Abspaltung von Konstitutionswasser, kommt es zu bemerkenswerten Änderungen der Sorptionseigenschaften des Zeoliths. Einerseits vergrößert sich bei Erniedrigung des Wassergehaltes durch fortschreitende Porenentwicklung die totale Sorptionsfläche, was sich in gesteigerter Adsorptionskapazität für alle studierten Gase äußert. Gleichzeitig mit diesem Vorgang kommt es aber andererseits zur fortschreitenden Freilegung des Silicatskeletts mit polaren Al_2O_3- und SiO_2-Gruppen, was die Erhöhung der Sorptionsfähigkeit für polare oder polarisierungsfähige Stoffe mit sich bringt. Dies kann schließlich eine Verschiebung der Lage dieser Komponente im chromatographischen Spektrum zur Folge haben. Von den oben genannten Gasen besitzt CO den höchsten Polarisierungsgrad der Moleküle; die Elutionsvolumina U_g von CO hängen dadurch am deutlichsten vom H_2O-Gehalt im Adsorbens ab. Die Versuche zeigen, daß bei 2% Wassergehalt des Zeoliths, der U_g-Wert von CO ungefähr doppelt so groß ist wie der von CH_4, bei 4% H_2O sind die U_g-Werte von CO und CH_4 beinahe gleich (es kommt zur Überdeckung der Zonen beider Gase) und bei 9% H_2O beträgt der U_g-Wert von CO nur noch die Hälfte des von CH_4 (die Adsorption erfolgt dann gemäß der Kp-Werte). Auch bei Änderung der Arbeitstemperatur zeigt CO ein besonderes Verhalten. Im allgemeinen gilt die bekannte Abhängigkeit[3] $\log U_g \sim 1/T$; die U_g-Werte von CO fallen jedoch mit wachsender Temperatur schneller ab als die von CH_4, so daß es bei 100° C ebenfalls zur Überdeckung der Zonen beider Gase kommt. — Die beschriebene Methode eignet sich vorzüglich zur Bestimmung kleiner bis spurenweiser Mengen einer oder mehrerer Komponenten im Überschuß einer weiteren Komponente (z. B. zur Bestimmung von O_2 und N_2 in Argon; von H_2 in Stickstoff und Argon; von O_2, CO und CH_4 in Synthesegas für die Ammoniakfabrikation; von N_2 und CO in Wasserstoff für Hydrierungszwecke usw.). Die ungewöhnlich große Empfindlichkeit der Indikation der H_2-Bestimmung kann bei Analysen der Mischungen mit großem H_2-Inhalt in der Weise vermieden werden, daß man mit He als Trägergas arbeitet; die Elutionsvolumina haben im Helium für alle Komponenten die gleichen Werte wie im Wasserstoff. Beim Analysieren von Gemischen, in welchen die Anteile aller Komponenten beinahe gleich sind, ist die Genauigkeit der Methode kleiner; der Vorteil liegt dann nur in der schnellen Durchführbarkeit der Arbeit.

[1] Chem. Listy **52**, 1099—1107 (1958) [Tschechisch]. Lab. f. Gasanal., Akad. Wiss. Brno (Brünn) (ČSR). — [2] Barrer, R. M., u. A. B. Robins: Trans. Faraday Soc. **49**, 807 (1953). — [3] Janák, J.: Chem. Listy **47**, 817 (1953); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 684 (1954); vgl. diese Z. **142**, 453 (1954). M. Hřivnáč

E. Cremer und R. Haupt[1] weisen darauf hin, daß zur *quantitativen gaschromatographischen Bestimmung von Substanzen im Mikrogrammbereich* eine vollständige Trennung der Banden nicht notwendig ist. Voraussetzung hierfür ist, daß die Bandenform durch die Gauss-Funktion beschrieben werden kann, d. h. die Fläche der Bande ergibt sich aus Höhe mal Halbwertsbreite. Wenn die Trennung der Banden soweit durchgeführt ist, daß das Maximum der Substanz 1 noch nicht durch die Front der Substanz 2 und daß das Maximum der Substanz 2 nicht mehr von dem Bandenschwanz der Substanz 1 gestört wird, kann besonders einfach ausgewertet werden. Die Menge der Substanz in Grammen ergibt sich dann nach der Formel $m = f \cdot b \cdot h$ aus Eichfaktor f, Halbwertsbreite b und Spitzenhöhe h. Die ersten beiden Faktoren sind für eine Substanz konstant, so daß sich beim Auftragen der Spitzenhöhe als Funktion der aufgegebenen Substanzmengen Geraden mit substanzabhängiger Neigung ergeben. Die so mit größeren, quantitativ leicht meßbaren Mengen gewonnenen Eichgeraden sollen sich durch Extrapolation leicht auf den Mikrogramm-Maßstab anwenden lassen. Die Analysen sind mit dieser Methode bei einer erheblichen Zeit- und Materialersparnis durchführbar. Die Analysenzeit

wird etwa um eine Zehnerpotenz gegenüber der Zeit bei vollständiger Trennung verkürzt. Die Bodenzahl der völlig trennenden Säule müßte ungefähr neunmal größer sein.

[1] Angew. Chem. **70**, 310—311 (1958). Physik.-Chem. Inst., Univ. Innsbruck. D. Jentzsch

S. Dal Nogare und C. E. Bennett[1] berichten über die Vorteile beim Arbeiten mit einer *linear ansteigenden Säulentemperatur zur gaschromatographischen Trennung von Komponenten mit sehr verschiedenen Siedetemperaturen*. Als Beispiele sind die Auftrennung eines Kohlenwasserstoff- (Mischung A) und Alkoholgemisches (Mischung B) jeweils bei konstanter und linear ansteigender Säulentemperatur gegenübergestellt. Bei Mischung A, die sich aus *Pentan, Hexan, Heptan, 1-Octen, Decan, 1-Dodecen und 1-Tetradecen* zusammensetzt, wird die Temperatur der Säule von 50 –235° C mit einem Anstieg von 6°/min variiert. Die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums beträgt am Säulenausgang konstant 35 ml/min. Zur Trennung dient eine 1,20 m lange Säule (innerer ⌀ 5 mm), die mit 25% Siliconöl DC-200 (Viscositätsgrad 500) auf Chromosorb (35—80 mesh) gefüllt ist. Alle Komponenten werden mit der gleichen Bandenform eluiert. Der Vergleich mit einem Chromatogramm bei konstanter Säulentemperatur von 168° C zeigt die sehr viel bessere Auftrennung bei variierender Säulentemperatur. Zwei der drei im n-Hexan enthaltenen Verunreinigungen können nur so gefunden werden. Die gleichen günstigen Verhältnisse bezüglich Trenneffekt und einheitlicher Bandenform werden für Mischung B erhalten, die sich aus *Methanol, Äthanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, Cyclohexanol, 1-Octanol, 1-Decanol* und *1-Dodecanol* zusammensetzt. Die Temperatur wird von 48—245° C mit einem Anstieg von 6° C/min variiert. Die konstante Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases beträgt 42 ml He/min. Ein Vergleichschromatogramm wird bei 165° C aufgenommen. — Die Heizung der Säule wird mit hohem Stromdurchgang durch Anschluß an einen entsprechenden Transformator erzielt. Temperaturänderungen von 400° C können so in 2 min erreicht werden. Der Aufbau wird einfacher durch Umwickeln der Säule mit einem isolierten Heizdraht. Empfänger- und Einspritzblock werden unabhängig von der Säulentemperatur konstant auf 203° C gehalten. — Die Bandenflächen sind über einen sechsfachen Temperaturwechsel innerhalb von $\pm$ 3% reproduzierbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1157—1158 (1958). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc. Wilmington, Del. (USA.). D. Jentzsch

Bei der Elektrophorese in Stärkegel müssen verschieden schnell wandernde Fraktionen nicht immer auch chemisch verschieden sein, sondern es kann sich um metastabile Polymere handeln, wie G. Franglen und C. Gosselin[1] am Beispiel des Bromkresolgrüns nachweisen. Bei p_H 8,5 zerfällt dieser Farbstoff in der chinoiden Form in 2 Komponenten, von denen jede sich, einzeln denselben Bedingungen unterworfen, wieder in diese beiden Komponenten aufspaltet.

[1] Nature (London) **181**, 1152 (1958). St. George's Hosp. Med. School, London (England) und Univ. Lüttich (Belgien). F. Neumann

Massenspektrometrie. C. H. Mihm, L. W. Pollock und R. O. Shelton[1] berichten über eine *vollautomatische Anlage zur Durchführung von täglich bis zu 75 massenspektrometrischen Analysen* mit je 10—20 Komponenten. Die Meßwerte des Spektrometers werden über einen Spectro-Sadic, Lochkarten und Fernschreiber vom Raffinerie-Labor an ein zentrales Rechenzentrum gesandt und die Ergebnisse auf dem gleichen Wege dem Labor wieder mitgeteilt, wo sie sortiert und ausgeschrieben vorliegen. Die gesamte Ausrüstung besteht aus IBM-Maschinen außer dem

Spectro-Sadic (CEC) und dem Computer (Electro Data Division). Da die Anlage vollautomatisch ohne technisches Personal arbeitet, sind die Kosten trotz hoher Analysengenauigkeit gering (1$ Mietgebühr je Probe).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 874—876 (1958). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA). F. AULINGER

Die Möglichkeiten einer chemischen Analyse mit Hilfe von Neutronenreaktionen werden von U. SCHINDEWOLF[1] besprochen. Für diese Art von Reaktionen sind Kerne mit einem großen Wirkungsquerschnitt für den Neutroneneinfang erforderlich, sowie ein hoher Fluß der betreffenden Neutronenquelle. Die Zerfallseigenschaften des zu bildenden Radionuklids müssen günstig sein, d. h. die ausgesendeten Strahlen müssen mit einfachen Zähleinrichtungen registrierbar sein und die Halbwertszeit soll zwischen einigen Stunden und wenigen Tagen liegen, da bei zu großer Halbwertszeit T die Bestrahlungsdauer unerträglich lang wird. Für die Analyse von Spurenelementen gestaltet sich der *Arbeitsgang* einer Analyse wie folgt: 1. Bestrahlung der zu untersuchenden Probe mit Neutronen; 2. Chemische Abtrennung des gewünschten Elements nach Zusatz von Trägersubstanz; 3. Bestimmung der Änderung der Aktivitätsrate des aktiven Elementes und daraus dessen Halbwertszeit, sowie Bestimmung der β- bzw. γ-Energie. — Bei variablem Neutronenfluß kann man diesen genau berechnen, wenn man gleichzeitig eine gewogene dünne Goldfolie (genau bekannter Neutroneneinfangquerschnitt) mitbestrahlt. Die Berechnung der Konzentration des zu bestimmenden Elements aus den vorgegebenen und gemessenen physikalischen Größen ist jedoch mit gewissen Unsicherheiten behaftet, die sich aber eliminieren lassen, wenn man zusammen mit der zu untersuchenden Probe eine zweite mit genau bekannter Konzentration des zu analysierenden Elements bestrahlt. Die induzierten Aktivitäten verhalten sich dann wie die Konzentrationen, sofern die isotopische Zusammensetzung beider Proben übereinstimmt. Nach der Bestrahlung werden oberflächliche Verunreinigungen entfernt, die Proben aufgelöst und unter Zusatz einer bekannten Menge von Trägersubstanz wird die chemische Abtrennung der aktivierten Spuren vorgenommen. Da sich aus der zurückgewonnenen Trägermenge die Ausbeute der Trennung berechnen läßt, können Verluste bei den chemischen Operationen geduldet werden. Bei β-Strahlern ist infolge der Abhängigkeit der Zählausbeute von der Selbstabsorption des Präparates auf annähernd gleiches Gewicht der beiden Proben zu achten. Nach der Abtrennung werden die Aktivitäten unter identischen Bedingungen mit β- oder γ-Zählern über mehrere Halbwertszeiten verfolgt. Al-Absorber sowie γ-Differentialdiskriminatoren erlauben eine Bestimmung der β- bzw. γ-Energie, wodurch sich das entsprechende Isotop identifizieren läßt. Eine *Identifizierung ohne chemische Trennung* ist infolge Energiediskriminierung in einigen wenigen günstigen Fällen ebenfalls möglich. Bei einigen leichten Elementen besteht eine hohe Reaktionswahrscheinlichkeit für *(n;p)- bzw. (n;α)-Reaktionen*, die gegenüber dem Neutroneneinfang in diesem Falle sehr begünstigt sind. Und schließlich kennt man noch die z. B. für das Uran bekannte *(n;f)-Reaktion* der Kernspaltung. Bei diesen 3 Reaktionsarten sind nicht die bei der Umwandlung entstehenden Isotope interessant, sondern die mit hoher Energie aus den Kernen herausgeschleuderten schweren Teilchen. Mit speziellen Zählern, die nicht für Neutronen und γ-Strahlen empfindlich sind, lassen sich diese Teilchen und damit die ihnen zuzuordnenden Kerne bereits während der Bestrahlung bestimmen. An Stelle von Zählgeräten kann man auch *photographische Platten* verwenden, auf denen β- und γ-Strahlen keine, Protonen, α-Teilchen und Uranspaltstücke jedoch charakteristische Spuren hinterlassen. Durch Schwärzungsmessungen der Platte mit einem Photometer und Vergleich mit einem Standard lassen sich Rückschlüsse

auf die Konzentrationen der bestrahlten Elemente ziehen. — Es werden noch weitere Möglichkeiten der *Analyse mit Neutronen* erwähnt, wie z. B. die Konzentrationsbestimmung von Elementen mit sehr hohem Einfangquerschnitt durch Messung der durch die Probe verursachten Abnahme des Neutronenflusses einer schwachen Neutronenquelle oder die Konzentrationsbestimmung von Wasserstoff unter Auswertung seiner neutronenbremsenden Wirkung.

[1] Angew. Chem. **70**, 181—187 (1958). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

H. Reuter

Die Genauigkeit der Bestimmung von Verunreinigungen in Reinsubstanzen mittels der *IR-Differentialphotometrie* kann nach W. H. Washburn und M. J. Mahoney[1] durch die Verwendung von Ersatzstandards in der Vergleichszelle anstelle der Reinsubstanz selbst verbessert werden. Dieses Verfahren ist dann angebracht, wenn es nicht möglich ist, den Hauptbestandteil, in der die Verunreinigung bestimmt werden soll, völlig rein herzustellen. Voraussetzung ist allerdings, daß der Ersatzstandard bei den Wellenlängen, die zur Bestimmung herangezogen werden, fast gleiche Absorptionseigenschaften wie der Hauptbestandteil hat und völlig frei von der zu bestimmenden Verunreinigung ist. Dazu sind eingehende eigene Vorversuche notwendig. Die Verff. verwenden u. a. für die Bestimmung von *Diphenyl in Tridion* (10%ige Lösung in $CHCl_3$; $d = 0{,}5$ mm) γ-Picolin (15%ige Lösung in $CHCl_3$; $d = 0{,}5$ mm), für *Tridion in Aspirin* (5% in $CHCl_3$; $d = 0{,}3$ mm) p-Dichlorbenzol (25% in $CHCl_3$; $d = 0{,}3$ mm), für *Coffein in 3-Hepten* (5% in $CHCl_3$; $d = 0{,}5$ mm) eine 2%ige Lösung von Acrylnitril in Chloroform ($d = 0{,}5$ mm) als Vergleichsstandard und für *Cholchicein in Butynbase* eine 1,8%ige Lösung der Procainbase in Chloroform ($d = 0{,}5$ mm). Die Arbeit enthält weiterhin eine eingehende Beschreibung der notwendigen Voraussetzungen für „Ersatzstandards" in der IR-Differentialphotometrie. Die mitgeteilten Ergebnisse sind sehr befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1053—1055 (1958). Abbott Labs., North Chicago, Ill. (USA).

H. Specker

Für die colorimetrische Bestimmung von Spuren bei Tüpfelreaktionen mit abgegrenzter Fleckengröße (confined-spot method) entwickeln J. H. McCarthy jr. und R. E. Stevens[1] eine einfache Apparatur, die eine gleichmäßige und reproduzierbare Entwicklung der Flecken für mehrere Proben gleichzeitig ermöglicht. Der Apparat besteht aus einem gelöteten Blechkasten ($15 \times 20 \times 15$ cm). Der abnehmbare Deckel enthält 12 Öffnungen für die Filterröhrchen und eine Bohrung für einen Saugheber. Die Filterröhrchen (Durchmesser $\sim 0{,}6$ cm) bestehen aus zwei ungleichen Teilen, die mit Dichtungsringen fest verschraubt werden können. Dazwischen bringt man das Reagenspapier. Der längere Teil (~ 15 cm) taucht in den Blechkasten, der kürzere (~ 4 cm) befindet sich oberhalb des Deckels. Die Filterröhrchen werden durch eine kleine Fassung gehalten. Bei der Durchführung der Analyse füllt man zunächst den Blechkasten mit Wasser und setzt dann den Deckel mit den Filterröhrchen auf. Der Wasserspiegel befindet sich ein wenig unterhalb des Reagenspapieres im Röhrchen. Dann gibt man oben in das Filterrohr die Probelösung (0,2 ml) und entleert mit einem Saugheber in etwa 30 min den Kasten. Dadurch entsteht laufend in den Filterröhrchen ein kleines Vakuum; die Probelösung fließt konstant und gleichmäßig durch das Reagenspapier hindurch. Die Versuchsergebnisse sind nach dieser Methode gut reproduzierbar. Für eine halbquantitative Analyse ist es notwendig, sich vorher eine Testreihe mit verschiedenen Gehalten aufzustellen und durch Vergleich den Gehalt der Probe zu bestimmen. Das Verfahren wurde beim Kupfer (mit Rubeanwasserstoff) und Nickel[2] (mit Diacetyldioxim) in Bodenproben überprüft und ergab eine maximale Ab-

weichung von der photometrischen Bestimmung von $\pm$ 17% für Kupfer (60 bis 900 ppm) und $\pm$ 30% für Nickel (260—2080 ppm). Das Gerät läßt sich ohne Schwierigkeiten auf die gleichzeitige Analyse von 50—100 Proben erweitern.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 535—538 (1958). Geolog. Survey, Denver, Colo. (USA). — [2] Stevens, R. E., u. H. W. Lakin: U.S. Geol. Survey Circ. **63** (1949).
H. Specker

Titrationen in nichtwäßrigem Medium. *In einem Bericht über die konduktometrische Titration von Säuren und Basen in nichtwäßriger Lösung* werden von N. van Meurs[1] die theoretischen Grundlagen der Titration ausführlich besprochen. Auf die Vorteile der konduktometrischen Endpunktsbestimmung gegenüber anderen elektrochemischen Indikationsmethoden wird hingewiesen. An Hand einiger Beispiele wird der Kurvenverlauf unter den verschiedenen Titrationsbedingungen diskutiert. Die besten Ergebnisse werden bei der Titration zweibasischer Säuren in schwach alkalischer Lösung bzw. zweiwertiger Basen in schwach saurem Milieu erhalten. Dabei soll das Lösungsmittel eine möglichst niedrige Dielektrizitätskonstante (unter 20) besitzen. Die konduktometrische Titration eignet sich besonders zur Bestimmung von *Gemischen ein- und zweibasischer Säuren.*

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 298—303 mit engl. Zus.fass. [Holländisch]. Koninklijke/Shell-Lab., (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) Amsterdam (Niederlande).
K. Machner

Eine Übersicht über Titrationen von Säuren und Basen in nichtwäßrigen Medien legen J. Kráčmar und L. Šafařík[1] vor. An Hand der Literatur aus den Jahren 1954 bis 1957 (202 Hinweise) werden Arbeitsvorschriften zur Bestimmung von einzelnen Präparaten angegeben, aber auch Arbeiten berücksichtigt, die sich mit der Theorie und Methodik beschäftigen. Es werden behandelt die verschiedenen Methoden der Indikation, die Lösungsmittel, Titrierlösungen und ihre Standardisierung. Die einzelnen Stoffe werden in anorganische und organische aufgeteilt. Zu den letzten gehören die organischen Säuren und ihre Salze, organische sauer reagierende und basisch reagierende Stoffe, *Alkaloide, Antibiotica, Antihistaminica, Antipyretica, Chemotherapeutica, Hypnotica, Sedativa* und *Lokalanaesthetica.* Der Bericht soll später fortgesetzt werden.

[1] Československ. Farmac. **7**, 174—188 (1958) [Tschechisch]. Staatsanst. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR).
Z. Stejskal

Zur konduktometrischen Titration schwacher Basen mit Perchlorsäure in wasserfreier Lösung empfehlen W. H. McCurdy jr. und J. Galt[1] ein Lösungsmittelsystem aus 1,4-Dioxan und 98—100%iger Ameisensäure als Titrationsmedium (es werden jeweils 160 ml der Ameisensäure mit 340 ml gereinigtem Dioxan gemischt), wodurch eine bessere Endpunktsbestimmung erreicht wird. Als Maßlösung dient eine 0,1 m Perchlorsäurelösung in dem genannten Lösungsmittelsystem, die gegen Glycin eingestellt wird (10—30 mg des bei 105° C getrockneten Reagenses werden in 30 ml des Lösungsmittelgemisches gelöst und bei 20° C konduktometrisch titriert). Die Titration läßt sich ohne Schwierigkeiten durchführen, wenn die zu bestimmende Base nicht zu schwach ist. So lassen sich z. B. Acetamid, Acetanilid, Benzamid, Dimethylbenzamid, Dimethylformamid, N-Phenylglycin, p-Nitroanilin, Triphenylamin und Harnstoff nicht mehr titrieren. Verbindungen, die bei Raumtemperatur mit dem Lösungsmittelsystem unter Bildung von N-Formylestern reagieren (z. B. primäre aromatische Amine), müssen im Eisbad titriert werden. Basengemische, deren einzelne Komponenten ausreichend unterschiedliche Basizität besitzen, können dagegen ohne Schwierigkeiten

direkt titriert werden. Die theoretischen Grundlagen der verbesserten konduktometrischen Titration werden im Original ausführlich diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 940—946 (1958). Frick Chem. Lab., Princeton Univ., N. J. (USA). K. MACHNER

N. VAN MEURS und E. A. M. F. DAHMEN[1] *berichten über die konduktometrische Titration schwacher organischer Säuren und Alkylphenole in wasserfreier Lösung.* Die Untersuchungen erstrecken sich auf zahlreiche Verbindungen *aliphatischer* und *aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren*, sowie auf *Alkylphenole* und *Phenolderivate*. Die Titrationen sind unter Ausschluß von Kohlendioxyd in wasserfreiem Methanol, Pyridin oder Dimethylformamid [in einigen Fällen auch in Gemischen aus Pyridin und Dimethylformamid (16 : 4) bzw. Pyridin und Benzol (2 : 1)] durchgeführt worden. Als Titrant werden die 0,3 n Lösungen von Kaliummethylat in Pyridin-Benzol und Tetramethylammoniumhydroxyd in Methylalkohol-Benzol verwendet. Die Titrationsergebnisse sind in einer ausführlich angelegten Tabelle der Originalarbeit zusammengefaßt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 64—73 (1958). Koninklijke/Shell-Lab., (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij), Amsterdam (Niederlande). K. MACHNER

Die Möglichkeit von Redoxtitrationen in nichtwäßrigen Lösungen besprechen L. ERDEY und GY. RÁDY[1]. Verff. erläutern die Ausbildung der Redoxpotentiale und geben einen Überblick über die Löslichkeit anorganischer Substanzen in Eisessig. Auf Grund der guten Erfolge mit Ascorbinsäure-Maßlösungen in wäßrigen Lösungen ist deren Anwendung in Eisessig versucht worden. Der Eisessig muß zu diesem Zweck vorher von reduzierenden Stoffen und Metallspuren befreit werden. Wegen der geringen Löslichkeit der Ascorbinsäure in Eisessig kann höchstens eine 0,05 n Lösung bereitet werden, oder durch Zusatz von 1 Mol wasserfreiem Natriumacetat eine 0,1 n Lösung. Der letztere Fall ist aber nicht immer günstig, da hierdurch das Redoxpotential des Systems viel negativer wird. Zur Titerstellung kann eine Lösung von Brom in Eisessig verwendet werden, deren Titer mittels arseniger Säure oder jodometrisch ermittelt wird. Bei der Titration von *Brom* mit Ascorbinsäure in Eisessig reagiert die Ascorbinsäure mit zwei Äquivalenten Brom und es entsteht Dehydroascorbinsäure. Die Potentiale stellen sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes nur langsam ein. Ein ähnlich scharfer Potentialsprung zeigt den Endpunkt bei der Titration von *Gold(III)-chlorid*, *Quecksilber(II)-acetat* und *Kaliumpermanganat* in Eisessig an, dabei ist eine Zugabe von Natriumacetat günstig. Meßbare Potentialsprünge werden auch bei der Titration von *Blei(IV)-acetat*, *Ammoniumvanadat*, *Chromsäure* und *Jodmonochlorid* beobachtet. Die stöchiometrischen Verhältnisse sind noch nicht geklärt.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **15**, 81—93 (1958). Techn. Univ. Budapest (Ungarn). J. PLANK

Als Indicator bei ÄDTA-Titrationen läßt sich nach Untersuchungen von J. S. FRITZ, R. T. OLIVER und D. J. PIETRZYK[1] das *Trinatriumsalz der 3-(2-Arsenophenylazo)-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure (Arsenazo[2])* verwenden. Die Verff. empfehlen den neuen Indicator besonders für Titrationen der *Seltenen Erden* und des *Yttriums* in schwach saurer Lösung. Aluminium kann durch Sulfosalicylsäure, Uran, Eisen und die meisten zweifach positiv geladenen Ionen können durch Diäthyldithiocarbaminat maskiert werden. Calcium und Magnesium stören nicht, wenn der p_H-Wert der Lösung kontrolliert und zwischen p_H 5,5 und 6 gehalten wird. Die Titration von *Calcium* und *Magnesium* selbst kann bei p_H 10 durchgeführt werden. *Thorium* stört die Titration der Seltenen Erden und des Yttriums, kann

aber im p_H-Bereich von 2—3 selbst mit ÄDTA und dem neuen Indicator titriert werden. Uran stört die Thoriumbestimmung nicht. Im Original sind die Arbeitsvorschriften für die einzelnen Bestimmungen genau angegeben. Als Indicatorlösung wird eine 0,5%ige wäßrige Lösung verwendet, von der zu jeder Titration 2 Tr. zugesetzt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1111—1114 (1958). State Coll., Ames, Iowa (USA). — [2] Über das Reagens Arsenazo, vgl. u. a. diese Z. **151**, 370 (1956); **161**, 302 (1958); **165**, 454 (1959); **166**, 142 (1959) und weitere dort angegebene Literatur.

KLAUS BRODERSEN

Metallionentrennungen mit 2 n Natriumsulfidlösung können nach G. B. S. SALARIA,[1] der seine Untersuchungen[2] fortsetzt, durch Abtrennung der Thiosalze bildenden Ionen von den nicht Thiosalze bildenden Ionen vorgenommen werden. So lassen sich von *Wismut* abtrennen: *Tellur, Molybdän, Antimon oder Rhenium*; von *Cadmium* können *Platin, Gold, Selen, Rhenium, Arsen, Molybdän oder Tellur* abgetrennt werden; von *Indium* lassen sich die gleichen Ionen wie von Cadmium und noch *Antimon* abtrennen. Eine quantitative Abtrennung des Arsens, Platins, Goldes oder Selens vom Wismut, des Antimons vom Cadmium, und des Zinns von Wismut, Cadmium oder Indium ist jedoch nicht möglich!

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 520—523 (1958). Univ. Allahabad (Indien). — [2] SALARIA, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 3; **17**, 390, 392 (1957); vgl. diese Z. **157**, 448 (1957); **162**, 204 (1958).

KLAUS BRODERSEN

Die Trennung von Übergangsmetallen durch Anionenaustausch aus salzsaurer Lösung verbessert M. KOJIMA[1] durch Zusatz von Methanol. Wie schon früher[2] gezeigt, wird durch Methanol der Verteilungskoeffizient stark vergrößert. Es werden diese Koeffizienten für *Eisen(III)*, *Kobalt* und *Kupfer* in 0—8 m Salzsäure unter Zusatz von 0—80% Methanol gemessen und graphisch dargestellt (siehe Original). Es wird Dowex 1-X8 in Cl-Form (50—100 bzw. 120—200 mesh) benutzt. Aus einem Diagramm ergibt sich folgende Trennungsmöglichkeit. Aus einer Mischung von Nickel, Kobalt Kupfer, Eisen(III) und Zink werden eluiert: Nickel durch 3,5 m Salzsäure mit 60% Methanol (etwa 30 ml), Kobalt durch 2,5 m Salzsäure mit 60% Methanol (etwa 60 ml), Kupfer durch 3 m Salzsäure mit 30% Methanol (etwa 70 ml), Eisen(III) durch m Salzsäure (etwa 45 ml) und Zink durch Wasser. Die Konzentrationen der einzelnen Ionen betragen etwa 2 bis $7 \cdot 10^{-2}$ mmol an radioaktiven Elementen, z. B. ^{55}Fe und ^{60}Co.

[1] Jap. Analyst **7**, 177—180 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Tokyo (Japan). — [2] KOJIMA, M.: Jap. Analyst **6**, 369 (1957); vgl. diese Z. **161**, 384 (1958).

R. KLEMENT

Zur Wasseraufnahme von aktivem Aluminiumoxyd. G. WOHLLEBEN[1] berichtet, daß die *Lagerung bereits desaktivierter, für chromatographische Arbeiten vorgesehener Aluminiumoxyde* ohne praktischen Einfluß auf die Verwendbarkeit ist. — Aluminiumoxyd (Woelm, in den 3 Oberflächenpräparierungen basisch, neutral und sauer) wurde ausgehend von der Aktivitätsstufe I mit verschiedenen Mengen Wasser versetzt, so daß die Stufen II—V (etwa einem Wassergehalt von 3, 6, 10 und 15% entsprechend) erreicht wurden. Nach einer Lagerzeit von 26 Tagen wurde mit Karl-Fischer-Lösung titriert, wobei 74—83% des Wassers wiedergefunden wurden. Zusätzlich stehen Meßwerte aus einer Versuchsreihe mit 5jähriger Lagerzeit zur Verfügung, nach denen 67—78% des Wassergehaltes gefunden werden konnten. Zu beachten bleibt, daß mit der Karl-Fischer-Titration nur das adsorbierte und nicht das zur Rehydration verbrauchte Wasser erfaßt werden kann. Wie

Untersuchungen an Aluminiumoxyd der Stufe III nach verschiedenen Lagerungszeiten (0,2, 2, 48 Std, 26 Tage und 57 Monate) zeigen, ist die Abnahme des adsorbierten Wassers zugunsten der Rehydration am Anfang sehr groß (90, 87, 82, 78 und 68% Wasser wiedergefunden). Chromatographische Vergleichsversuche mit dem Testgemisch Sudanrot/Sudangelb haben nach Vergleich der Gesamtzonenlängen dieselben Ergebnisse. — Die Korngröße betrug für alle Versuche etwa 20 bis 100 μ, die Lagerung erfolgte bei Zimmertemperatur und bei normalem Druck.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 271—273 (1958). Fa.: M. Woelm, Eschwege.

D. Jentzsch

Die Trennung einer ein Gemisch verschiedener Ionen enthaltenden Lösung in Kationen und Anionen führt V. A. Kljačko[1] mit Hilfe der *Elektrodialyse* durch. Es werden ein Kationit und ein Anionit verwendet, die die Elektrolysierzelle in 3 Kammern teilen. Die mittlere Kammer enthält die zu analysierende Lösung, die durch die beiden Ionitmembranen vom Kathoden- und Anodenraum getrennt ist. Die Anwendung von selektiven Ionenaustauschern als Membranen und die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen im elektrischen Feld führen zu einer guten Trennung der Gemische von Kationen und Anionen. Auch organische Säuren lassen sich mit dieser Methode trennen, desgleichen organische von anorganischen Säuren. Markierten Phosphor enthaltende Natriumphosphatlösungen werden bis zur radiochemischen Reinheit getrennt. 2 Abbildungen der Apparatur werden angegeben.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1049—1051 (1957) [Russisch]. „Wodgeo"-Inst.

W. Böhm

Eine neue Arbeitsweise zur Bestimmung der Radioaktivität Tritium- und ^{14}C-markierter Verbindungen beschreiben R. Wolfgang und F. S. Rowland[1]. Nach gaschromatographischer Trennung wird mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitszellen ein normales Chromatogramm registriert und synchron dazu in Verbindung mit einem Zählrohr die Radioaktivität der einzelnen Fraktionen aufgeschrieben. — *Apparatur.* An den Ausgang eines normalen Gaschromatographen ist ein Proportionalzähler, durch den Trägergas und eluierte Fraktionen strömen, mit den entsprechenden elektrischen Zusatzgeräten angeschlossen. Da die gaschromatographischen Trägergase sich schlecht als „Zählgase" eignen, wird in den Gasstrom nach dem Austritt aus dem Chromatographen kontinuierlich Methan unter kontrollierbaren Bedingungen eingeblasen. — Die Kombination von gaschromatographischer Trennung mit Messung der Wärmeleitfähigkeit und der Radioaktivität hat verschiedene Vorteile: 1. Die Aktivität und die spezifische Aktivität jeder Fraktion kann ohne Mehraufwand an Zeit gemessen werden; 2. Trägerfreie, radioaktive Verbindungen können mit der gleichen Arbeitsweise gemessen werden; 3. Weniger als 10^{-8} bis 10^{-9} Curie können einwandfrei bestimmt werden; 4. Das Zählrohr erlaubt die Anwendung von Arbeitstemperaturen bis zu 200° C, so daß auch relativ schwerflüchtige Verbindungen untersucht werden können; 5. Durch Vergleich der in den beiden Registrierstreifen (Wärmeleitfähigkeitszelle, Zählrohr) aufgeschriebenen Peakhöhen einer Komponente kann die radiochemische Reinheit geprüft werden. — Die Bedingungen für die maximale Empfindlichkeit und Auflösung, sowie die optimale Größe des Zählrohres werden mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 903—906 (1958). Yale Univ., New Haven, Conn., und Univ. Lawrence, Kan. (USA).

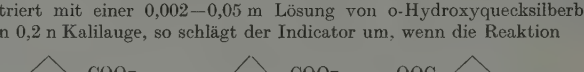
D. Jentzsch

Die Nitranilsäure als volumetrisches Reagens zur Bestimmung von organischen Basen empfehlen J. Kráčmar und J. Zýka[1]. Die Titrationen werden polarometrisch in 0,01 n Kaliumchloridlösung (Trägerelektrolyt) bei einer angelegten

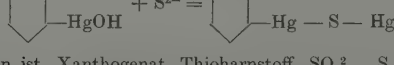
Spannung von −0,5 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) durchgeführt. *Chinin, Cinchonin, Strychnin, Benadryl, Ambodryl* lassen sich gut bestimmen. Bei manchen Stoffen wird die Bestimmung durch höhere Löslichkeit des Niederschlages verhindert. Es wird auch die Möglichkeit einer gewichtsanalytischen Methode studiert, wobei man in äthanolhaltiger Lösung arbeitet. Die Ergebnisse sind in 2 Tabellen zusammengefaßt.

[1] Československ. Farmac. **7**, 246—249 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl., russ. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. Arzneimittelkontrolle u. Univ. Prag (ČSR). Z. Stejskal

Organische Quecksilberverbindungen von der allgemeinen Formel RHgOH eignen sich nach M. Wroński[1] zur maßanalytischen Bestimmung von *Thioharnstoff, Xanthogenaten, Mercaptanen, S^{2-}, S_x^{2-}, CS_3^{2-} und CS_4^{2-}-Ionen.* Als Indicatoren können Natriumnitroprussiat, Diphenylcarbazon, Dithizon, Monoquecksilberphenolphthalein, Thiofluorescein und einige weitere Produkte dienen, die durch Erhitzen organischer Verbindungen, z. B. Resorcin oder Phenolphthalein, mit Schwefel entstehen. Auch die Titration von 2 Verbindungen nebeneinander ist möglich. So können S^{2-}-Ionen gegen Dithizon als Indicator neben Xanthogenaten titriert werden, während gegen Diphenylcarbazon beide Verbindungen erfaßt werden. Mit geeigneten Indicatoren lassen sich verschiedene Reaktionsstufen festlegen. Versetzt man z. B. 100 ml einer Lösung, die $2—50 \cdot 10^4$ µg H_2S enthält, mit 1 ml einer 0,1%igen alkoholischen Dithizonlösung und 5 ml 1 n Kalilauge und titriert mit einer 0,002—0,05 m Lösung von o-Hydroxyquecksilberbenzoesäure in 0,2 n Kalilauge, so schlägt der Indicator um, wenn die Reaktion



abgelaufen ist. Xanthogenat, Thioharnstoff, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$ und SCN^--Ionen stören nicht. Mit Natriumnitroprussiat dagegen wird die Reaktionsstufe



erfaßt. Monoquecksilberphenolphthalein ist in alkalischer Lösung rot und schlägt in Gegenwart von Substanzen wie o- und p-Hydroxy-Quecksilberbenzoesäure nach blau um. Sulfid bewirkt nur eine schwache Farbänderung. Mit Diquecksilberfluorescein kann man 5—50 µg H_2S und kleine Mengen anderer Schwefelverbindungen titrieren. Es tritt eine Farbänderung von orange zu hellgrüner Fluorescenz auf.

[1] Analyst **83**, 314—315 (1958). Univ. Lódz (Polen). G. Denk

m-Nitrobenzamidoxim (I) erweist sich nach Feststellungen von M. Kuraš und J. Bartoň[1] als *brauchbares Reagens zum Nachweis einiger Kationen.* Eine 0,1 m alkoholische I-Lösung liefert mit 0,1 n wäßrigen Lösungen nachstehender Kationen folgende Reaktionen: *Ag* bei Zugabe von wenig Ammoniak einen gelben Niederschlag, der sich nach einer Weile infolge Abscheidung von metallischem Silber schwärzt; Hg^{2+} gibt bei Zusatz von Natriumacetat einen hellgelben mikrokristallinen Niederschlag; Cu^{2+} unter gleichen Bedingungen einen schmutziggrünen Niederschlag; UO_2^{2+} eine orangerote Färbung; Fe^{3+} eine braunrote Verfärbung. Versetzt man eine 0,1 n alkoholische Au^{3+}-Lösung mit I-Lösung unter Beifügung von Natriumacetat, so erhält man einen orangefarbigen Niederschlag, der von selbst nachdunkelt und sich schwärzt, Pd^{2+}-Salzlösung gibt nach

dem Erhitzen einen orangefarbigen Niederschlag, Ni^{2+} unter gleicher Bedingung und nach Zusatz einiger Tropfen 3%iger Wasserstoffperoxydlösung eine rotgefärbte Lösung, nach 24 Std Stehen scheidet sich ein blauvioletter Niederschlag ab. Zugabe verdünnten Ammoniaks zur roten Lösung bis zur neutralen Reaktion beschleunigt die Abscheidung. — *I-Herstellung.* Man löst 3,00 g m-Nitrobenzonitril in 350 ml heißem Wasser, setzt unter Kochen 10,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 40 ml Wasser und eine Lösung von 18,00 krist. Natriumcarbonat in 150 ml Wasser zu, so daß das Reaktionsgemisch dauernd einen p_H-Wert von 4—4,5 aufweist. Nach dem Abkühlen scheidet sich I in Form orangegelber Kristallnadeln ab, die aus heißem Wasser umzukristallisieren sind (Fp 174° C). — Die Herstellung der Cu^{2+}-, Hg^{2+}-, Pd^{2+}- und Ni^{2+}-Salze wird beschrieben.

[1] Chem. Listy **52**, 975—976 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR).
H. Freytag

Die bei der Analyse von Mehrstoffsystemen mit physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden auftretenden mathematischen Probleme untersucht V. N. Skugorov[1]. Für Dreistoffsysteme läßt sich die Abhängigkeit der physikalischen Parameter von der Zusammensetzung des Gemisches stets graphisch darstellen und kann zur Auswertung der Meßergebnisse herangezogen werden, wenn die Bedingung $c_1 + c_2 + c_3 = 100\%$ erfüllt ist (c_1, c_2, c_3 seien die Konzentrationen der 3 Komponenten des Systems). Verf. beschreibt ferner die graphische Methode zur Analyse von Dreistoffsystemen, wenn nur ein Parameter bestimmt und die Konzentration einer Komponente um einen bekannten Betrag geändert wird.

[1] Ž. neorg. Chim. **3**, 1616—1619 (1958) [Russisch]. H. Wunderlich

Die Fehler bei der indirekten Bestimmung von Mikrokomponenten in festen Phasen untersucht G. I. Gorštejn[1] und erhält Gleichungen zur Berechnung des maximalen relativen Fehlers von Analysenergebnissen, die entweder auf der Analyse der Kristalle und der Mutterlauge oder auf der Analyse der Ausgangs- und Endmutterlauge beruhen. Diese Gleichungen können auch angewendet werden auf die Untersuchung von Niederschlägen schwer löslicher Stoffe und auf die Mischkristallisation aus Schmelzen.

[1] Ž. neorg. Chim. **3**, 1620—1625 (1958) [Russisch]. H. Wunderlich

Die Anwendung des Lochkartensystems zur Rationalisierung der Arbeitsvorgänge im analytischen Laboratorium beschreiben L. M. Addison, E. H. Spencer und E. M. Charlet[1]. Verff. geben eine ausführliche praktische Anleitung, die an Beispielen anschaulich gemacht wird.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 885—891 (1958). Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La. (USA). K. Machner

Ein automatisches Trübungstitrationsphotometer beschreibt H. Giesekus[1] (Fertigung und Vertrieb durch die Agfa AG.). Es dient zur Bestimmung des Polymerisationsgrades organischer Stoffe (z. B. *Polystyrol, Polyamid, Naturkautschuk* u. a.) mit Hilfe automatisch aufgezeichneter Kurven über die Molekulargewichtsverteilung und kann die zeitraubende und umständliche Fällungsfraktionierung ersetzen. Das Gerät besteht aus 5 Einheiten, die auf und in einem Schranktisch untergebracht sind. 1. mechanisch-optischer Teil, das eigentliche Photometer, 2. Netzteil mit Spannungskonstanthalter, 3. Verstärker, 4. Schreiber und 5. Thermostat. Das Photometer arbeitet nach dem Einstrahlprinzip, das Licht wird durch eine rotierende Sektorblende mit etwa 66,6 Hz zerhackt, durchsetzt die doppelwandige, temperierbare (20—100° C) Meßküvette und wird von den Teilchen in

der Meßlösung zerstreut (Tyndall-Effekt). Das senkrecht austretende Streulicht wird von einer rotempfindlichen Vakuumphotozelle empfangen und auf den Verstärker geleitet. Zur Kontrolle der Lichtintensität ist mittels dreier Planglasplatten ein Nebenstrahl abgezweigt, der durch wahlweise herausklappbare Graufilter verschiedener Dichte auf die Photozelle fällt. Eine Lochblende sperrt während der Messung den Nebenstrahl, zur Intensitätskontrolle den Hauptstrahl oder beide gleichzeitig zur Dunkelstromkontrolle und zum Abgleich. Die Zugabe der Fällflüssigkeit erfolgt über eine Spezialdosierpumpe mit 4 verschiedenen Dosiergeschwindigkeiten (7—35 ml/Std). Die Flüssigkeit wird über ein Capillarrohr in die Meßküvette gedrückt und durch einen Glasrührer (60 bzw. 250 U/min) verteilt. Der Resonanzverstärker ist dreistufig und stark gegengekoppelt, mit doppelter Stabilisierung der Versorgungsspannungen, so daß über mehrere Stunden eine Lichtintensitätsmessung von etwa $\pm$ 2‰ gewährleistet ist. Als Schreiber dient ein Kompensator-Punktschreiber, Vollausschlag 100 μA, Innenwiderstand 1600 Ω, 25 cm Schreibbreite, Punktfolge 20 sec, Papiervorschub 120 mm/Std. Als Thermostat ist ein kleines Modell eines handelsüblichen Flüssigkeits-Umlaufthermostats benutzt worden.

[1] Kolloid-Z. **158**, 35—39 (1958). Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen.
H. Pohl

Ein photoelektrisches (direkt anzeigendes) Polarimeter beschreiben B. Carroll, H. B. Tillem und E. S. Freeman[1]. Es besteht aus einem Colorimeter und 2 Sätzen Polarisator-Analysator. Die beiden Polarisatoren sind in bezug auf ihren jeweils zugehörigen Analysator um entgegengesetzt gleiche Winkel gedreht. Dadurch lassen sich die beiden entstehenden Ausgangswerte im Falle der Abwesenheit eines optisch aktiven Stoffes kompensieren, so daß die Empfindlichkeit dieser Methode gegenüber der bisher üblichen um den Faktor 100 gesteigert werden kann. Die Arbeit enthält ausführliche theoretische Ableitungen und eine Tabelle der gemessenen spezifischen Drehungen von *Maltose* und *Dextrose*.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1099—1101 (1958). State Univ. Newark, N. J. (USA).
H. Specker

II. Analyse anorganischer Stoffe

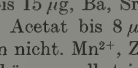
Die polarographische Bestimmung von Lithium, auch von Rubidium und Caesium ist nach G. Schöber und V. Gutmann[1] in 80%iger Isopropylalkohollösung mit Tetraäthylammoniumhydroxyd (0,1 m) als Leitsalz möglich. Das Lithiumpolarogramm ($E_{1/2} = -2{,}37$ V) ist glatt und ohne Maximum; quantitative Analysen sind auf 1% genau auch neben Rubidium und Caesium ausführbar. Rubidium und Caesium weisen ein Maximum im Stufenanstieg ($E_{1/2} = -1{,}97$ bzw. $-2{,}03$ V) auf, sobald das Verhältnis von Leitsalz- zu Depolarisatorkonzentration $< 0{,}01$ ist. Bei Verwendung von Lithiumhydroxyd als Leitsalz liegt diese Grenze bei 0,02. Die quantitative Analyse gelingt auf 0,5% genau, doch können Rb und Cs im Gemisch einzeln nicht bestimmt werden. Die Tropfgeschwindigkeit der Capillare soll im stromlosen Zustand bei 7 sec liegen. Eine Verunreinigung des Isopropylalkohols mit Aceton bis zu 20% beeinflußt die Resultate nicht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 319—320. T. H., Wien.
K. Cruse

Kupfer. *Eine colorimetrische Mikrobestimmungsmethode über die Chelatverbindung von Cu^{II} mit Aluminon* (aurintricarbonsaures Ammonium) haben A. K. Mukherji und A. K. Dey[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* Die Probelösung wird auf die übliche Art von den Begleitelementen befreit. Ein aliquoter Teil der

Kupferlösung (als Chlorid, Nitrat und Sulfat) wird mit dem 20fach molaren Überschuß einer frisch bereiteten 0,00025 m Aluminonlösung versetzt, der p_H-Wert auf 6,0 $\pm$ 0,5 eingestellt (wobei freies Alkali zu vermeiden ist) und die Lösung auf 50 ml im Meßkolben aufgefüllt. Die Messung erfolgt nach einer Wartezeit von 15 min bei 540 mμ in geeigneter Schichtdicke. Die Einmeßkurve wird mit Kupfertestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 1,7—100 μg Cu/ml das Lambert-Beersche Gesetz. Ein Einfluß der Temperatur auf die Meßwerte konnte zwischen 20° und 30° C nicht festgestellt werden, ebenso änderten sich die Werte nicht nach einer Standzeit von 72 Std. Ag^+, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Be^{2+}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, VO_3^- stören und dürfen selbst mit 1 μg/ml nicht anwesend sein. ClO_3^- und SeO_4^{2-} bis 200 μg, J^- bis 110 μg, Tl^+ bis 40 μg, Hg^{2+}, Hg^+, AsO_3^{3-}, WO_4^{2-} und PO_4^{3-} bis 30 μg, Mg^{2+} und TeO_3^{2-} bis 25 μg, Cd^{2+} und HCO_3^- bis 15 μg, Ba, Sr, F^-, Citrat, Tartrat und $B_4O_7^{2}$ bis 10 μg, $S_2O_3^{2-}$ bis 9 μg, Ca und Acetat bis 8 μg, MoO_4^{2-} bis 7 μg, CO_3^{2-} bis 6 μg und $S_2O_8^{2-}$ bis 4 μg/ml stören nicht. Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, BrO_3^-, JO_3^-, SiO_3^{2-}, NO_3^-, SCN^- können selbst im größeren Überschuß zugegen sein.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 546—550 (1958). Chem. Labs., Univ. Allahabad (Indien). H. Pohl

Eine spektralphotometrische Methode zur Kupferbestimmung mit 2-Furoyltrifluoraceton () beschreiben E. W. Berg und M. C. Day[1]. Das grüne in Wasser unlösliche Chelat wird mit Isobutylmethylketon extrahiert und die Absorption bei 660 mμ gemessen. — *Arbeitsvorschrift.* Die Probe, die 1—10 mg Kupfer enthalten soll, wird in wenig Salpetersäure gelöst und in einen kleinen Schütteltrichter übergeführt. Dann gibt man 5—10 ml gesätt. wäßrige Natriumacetatlösung hinzu, füllt mit Wasser auf etwa 40 ml auf und stellt mit Natronlauge auf p_H 7 ein. Nach Zugabe von 2 ml einer 5%igen Lösung von 2-Furoyltrifluoraceton in Äthanol wird die Lösung einige Sekunden kräftig geschüttelt und nach einigen Minuten mit 5 ml Isobutylmethylketon extrahiert. Die Extraktion wird noch einmal mit einigen Tropfen Reagens und 3 ml Isobutylmethylketon wiederholt. Die Extrakte werden vereinigt und im Meßkolben auf 10 ml mit reinem Lösungsmittel aufgefüllt; die Absorption wird bei 660 mμ gegen reines Isobutylmethylketon gemessen. Bei höheren Konzentrationen ist das Beersche Gesetz nicht mehr erfüllt. Es stören *Eisen(III)*, *Nickel*, *Cer(IV)*, *Palladium(II)* und *Vanadium(III)*; Zink, Cadmium, Quecksilber(II), Zinn(II), Blei, Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Lanthan, Thorium, Zirkonium und die Erdalkalien sind ohne Einfluß. Die mitgeteilten Ergebnisse von synthetischen Mischungen und *Messingproben* sind sehr befriedigend.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 578—581 (1958). State Univ. Baton Rouge, La. (USA). H. Specker

Zur Bestimmung von Kupfer(I) in Gegenwart von Kupfer(II) und ungesättigten organischen Verbindungen beschreiben O. Frehden und I. Conu[1] ein Verfahren, das auf der direkten *Titration mit Eisen(III)-salzlösung* in Gegenwart von *Sulfosalicylsäure als Indicator* beruht. Das Verfahren soll in erster Linie zur Kontrolle des Katalysators bei der Herstellung von Vinylacetylen aus Acetylen dienen. — *Ausführung.* Man gibt in den Titrationskolben 25 ml Wasser und 2 ml 5%ige wäßrige Salicylsäurelösung und vertreibt den Luftsauerstoff durch 15 min langes Durchleiten von Methangas, das vorher eine Waschflasche mit 20%iger Natronlauge passiert hat. Man fügt dann 1 ml der zu untersuchenden Katalysatorlösung zu und titriert mit 0,1 n Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung (die 21,5 g Schwefelsäure

in 5 l enthält) unter weiterem Durchleiten von Methangas bis zur bleibenden Rosafärbung. — Während der Titration bildet sich ein Niederschlag von Kupfer(I)-chlorid, der sich später wieder löst, wenn ständig geschüttelt wird. — Kupfer(I) kann neben Kupfer(II) genau bestimmt werden, indem man mit einem Überschuß an Eisen(III)-lösung versetzt und das entstandene Eisen(II) mit Permanganatlösung titriert. In Gegenwart der ungesättigten organischen Verbindungen ist das Verfahren aber nicht brauchbar, weil diese auch Permanganat verbrauchen. Die gravimetrische Bestimmung von Kupfer(I) mit Rhodanid gibt in Gegenwart von Kupfer(II) viel zu hohe Werte. Auch die Titration von Cu^{I} mit SCN-Lösung und Fe^{III} als Indicator ist nicht brauchbar.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) 8, 600 –604 (1957) [Rumänisch]. (Mit russ., dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) A. Kurtenacker

Über die photometrische Bestimmung von Kupfer und Zink mit Zincon in Gegenwart von maskierenden Agentien berichten R. H. Maier und J. R. Kuykendall[1]. Zincon (2-Carboxy-2′-hydroxy-5′-sulfoformazylbenzol) reagiert mit Kupfer und Zink unter Bildung gefärbter Komplexe. Unter gewissen Bedingungen läßt sich Zink selektiv maskieren, so daß man zuerst die Summe Kupfer und Zink bestimmt und nach der Maskierung Kupfer allein bestimmt. Die Maskierung von Zink gelingt, wenn man das komplexbildende Agens, wie z. B. ÄDTA, Diäthylentriaminpentaessigsäure, 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure und Hydroxyäthyläthylendiamintriessigsäure *nach* der Zugabe des Puffers und der Zinconlösung zusetzt. Eine Ausnahme macht das Na-dihydroxyäthylglycinat, das *vor* der Zinkonzugabe zugesetzt werden muß. — *Ausführung.* 2 mal 25 ml der zu prüfenden Lösung mit weniger als 60 μg Cu + Zn werden mit je 10 ml Pufferlösung (32 ml 0,1 n Natronlauge + 50 ml 0,1 m Borsäurelösung in 0,1 m KCl-Lösung, mit entionisiertem Wasser auf 100 ml verdünnt, p_H 9,4) und 1 ml Zinconlösung (0,13 g + 2 ml 1 m Natronlauge in 100 ml) versetzt. Der p_H-Wert wird mit Natronlauge oder Salzsäure auf 9,4 eingestellt, eine der beiden Proben wird mit 1 ml 0,025 m ÄDTA-Lösung versetzt und die Volumina werden auf 50 ml aufgefüllt. Gegen eine Blindprobe wird die Absorption bei 620 mμ gemessen. Die ÄDTA-freie Lösung gibt den Cu- und Zn-Gehalt, während die ÄDTA-haltige Probe den Kupferwert ergibt. Zink wird aus der Differenz errechnet. Eisen(III) und Mangan(IV) stören durch Oxydation der Zinconkomplexe. NH_4-Salze stören in Mengen über 50 mg. Beleganalysen zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

[1] Chemist-Analyst **47**, 4—6 (1958). Univ. Tucson, Ariz. (USA). H. Zimmer

Bei der Titration von Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel, Blei und Uranylionen mit 8-Hydroxychinolin in Dioxan/n-Propylalkohol oder Dimethylformamid stellen W. G. Boyle jr. und R. J. Robinson[1] den Endpunkt photometrisch fest. In beiden Lösungsmitteln werden die Absorptionsspektren von Oxin und den Oxinaten obiger Metalle aufgenommen. Das Maximum, welches bei 350—400 mμ liegt, verschiebt sich zu längeren Wellen, wenn die Lösung alkalischer wird. Der Einfluß der Verdünnung wird durch die Gleichung

$$A_c = \left[A_o + A_r\left(\frac{X}{V_r + X}\right)\right]\left(\frac{V_r + X}{V_r}\right)$$

berücksichtigt. Dabei ist A_c der korrigierte Wert, A_o der gemessene Endpunkt, A_r der Wert, bevor das Instrument wieder auf 0 eingestellt wird, X die nach der Wiedereinstellung verbrauchte Oxinlösung (Milliliter) und V_r das Volumen bei der Wiedereinstellung. Cu und Zn können mit einer Genauigkeit von 0,1—0,2% titriert werden; weniger gut sind die Ergebnisse bei Cd, während für Ni, Pb und UO_2^{2+}

das Verfahren nicht geeignet ist. — *Ausführung.* Man versetzt die wäßrige Probelösung unter sorgfältigem Mischen mit etwa 15 ml Dioxan, 15 ml n-Propylalkohol, 1 ml konz. Ammoniak und 2—5 ml Triäthanolamin. Man rührt mechanisch, stellt das Spektrophotometer (Beckman DU) auf 0 ein und beginnt nach 5 min mit der Titration, wobei man die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen läßt. Nach einiger Zeit stellt man das Spektrophotometer wieder auf 0 (A_r) und titriert weiter in Intervallen von 0,1—0,2 ml unter Registrierung der Absorptionswerte bis zum Endpunkt. — Mit Dimethylformamid als Lösungsmittel wird ähnlich gearbeitet. Die wäßrige Probelösung dampft man im Vakuumexsiccator ein, gibt 35 ml Dimethylformamid und 5 ml n-Butylamin dazu und titriert. Die Temperatur muß auf $\pm$ 0,1° C konstant gehalten werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 958—961 (1958). Univ. Washington (USA). G. Denk

Beryllium. R. Vanossi[1] gibt im Anschluß an seine früheren Untersuchungen[2] eine *Arbeitsweise* an, um Beryllium in zusammengesetzten anorganischen Materialien nachzuweisen. Zur Entfernung der störenden Elemente führt man zunächst eine Säuredestillation und anschließend eine Äthylacetatextraktion der Chloride und Jodide durch. Dann fügt man mindestens das gleiche Volumen gesätt. Ammoniumthiocyanatlösung und das 2—3fache Volumen an Diäthyläther zu. Man schüttelt gut um und läßt die Phasen sich trennen. Zu dem ätherischen Extrakt gibt man etwas Wasser, vertreibt den Äther, oxydiert mit Salpetersäure und dampft bis zum Auftreten von Ammoniumsalzdämpfen ein. Der Rückstand wird in 5 m Natronlauge gelöst und das Ammoniak vertrieben. Dann wird mit 2 m Salzsäure angesäuert, zentrifugiert, mit 5 m Natronlauge alkalisiert und im alkalischen Bereich (gegebenenfalls mit Hilfe von Fe^{III}-Salzen) von weiteren Stoffen abgetrennt. Anschließend wird mit 10%iger Na-diäthyldithiocarbaminatlösung und Äthylacetat extrahiert; mit der klaren, äthylacetatfreien Lösung kann die Morinprobe durchgeführt werden. Man alkalisiert mit Natronlauge auf 0,1—0,2 m, gibt 0,1—0,2 ml Morinlösung zu und vergleicht mit der Testlösung. Die grüngelbe Fluorescenz tritt noch bei 0,2 bis 0,4 μg Be auf.

[1] An. Asoc. Quím. argent. **45**, 215—226 (1957). — [2] Vgl. diese Z. **157**, 117, 376 (1957) und dort angegebene weitere Veröffentlichungen. Irmgard Pfitzer

Zwei Verfahren zur Trennung und zum Nachweis des Magnesiums und der Alkalien beschreiben L. S. Bark und W. F. Jones[1]. Bei der einen Methode wird Mg in alkoholischer Lösung als Doppelsalz $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$ gefällt. Im Filtrat werden NaCl und KCl mit Äthanol—Äther abgeschieden und im Filtrat davon kann Li mit Perjodat nachgewiesen werden. Beim zweiten Verfahren, welches Verff. mehr empfehlen, wird K im Sodaauszug nachgewiesen. Mg wird wie oben abgeschieden, im Filtrat davon wird auf Na und Li in gleicher Weise geprüft. — *Ausführung.* 1. Das Filtrat der Zinkgruppe engt man auf 0,25—0,5 ml ein, versetzt unter Rühren mit 5 Tr. 2 m Ammoniumcarbonatlösung und 1 ml Äthanol oder Methanol und zentrifugiert. Den Rückstand wäscht man, löst ihn in 1—2 Tr. 4 n Salzsäure, verkocht das Kohlendioxyd und weist Mg mit Titangelb nach. Zum Filtrat gibt man 5 Tr. einer Mischung aus konz. Salzsäure und Bromwasser (1:1), raucht die Ammoniumsalze ab und löst den Rückstand in 1 Tr. Salzsäure (1:30). Unter Rühren scheidet man mit 0,25 ml Äthanol und 1 ml Äther NaCl und KCl ab, zentrifugiert nach 2—3 min, wäscht mit Alkohol—Äther (1:4) und löst den Rückstand in 2—3 Tr. Wasser. Natrium wird als Kupferuranylacetat nachgewiesen, und K nach dem Ansäuern mit 4 n Essigsäure als Nitrokobaltat(III). Man dampft das Filtrat ein, nimmt mit 1—2 Tr. Wasser und 1—2 Tr. 2 n Kalilauge auf, gibt die gleiche Menge Kaliumperjodatlösung hinzu und läßt 5 min

warm stehen; bei Anwesenheit von Li entsteht ein weißer Niederschlag. — 2. Man säuert 3 bis 4 Tr. des Sodaauszugs mit einigen Tropfen 4 n Essigsäure an und fällt darin K mit $Na_3[Co(NO_2)_6]$-Lösung. Magnesium fällt man wieder als Ammoniummagnesiumcarbonat, engt das Filtrat auf ein Drittel ein, weist in einem Teil Na und im anderen Li in der oben beschriebenen Weise nach.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 406—410. District College of Technology, Derby, und Victoria Inst., Worcester (England). G. Denk

Zur Bestimmung von Calcium und Magnesium empfiehlt M. Mihălcescu[1] die *komplexometrische Titration* in der üblichen Ausführung (Ca-Bestimmung durch Titration mit Murexid als Indicator, Summe von Ca + Mg mit Eriochromschwarz T als Indicator). Das Verfahren wird genau beschrieben. Anschließend werden einige Anwendungsbeispiele gebracht.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **8**, 597—599 (1957) [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz., engl., russ. Zus.fass.) A. Kurtenacker

Die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium beschreiben auch L. Giménez Estelles und A. A. Bernal[1] ausführlich an Hand der Literatur. Anschließend teilen sie die Ergebnisse einiger Ca- und Mg-Bestimmungen in *Gartenerde, Ton, Dolomit und Industriewasser* mit. Die Werte stimmen mit der gravimetrisch gefundenen Zahlen befriedigend überein.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 13—20 (1958). E. Förster

Die Mitfällung kleiner Mengen Barium (und Radium) bei der induzierten Fällung von Bleisulfat aus ammoniumacetathaltiger Lösung untersuchten M. Shinagawa und T. Murata[1,2]. Die Messungen für Barium[1] wurden mit dem radioaktiven Isotop ^{140}Ba durchgeführt, die Menge des gefällten Bleis wurde indirekt durch amperometrische Titration mit Kaliumchromat in der überstehenden Lösung bei einer vorgelegten Spannung von $-1{,}0$ V bestimmt. Die Fällungstemperatur betrug $20 \pm 0{,}05°$ C. — In Lösungen, die etwa 0,1 m an Pb^{2+} und 2 m an Ammoniumacetat sind, fällt, obwohl das Blei durch das Acetat maskiert ist, mit 0,5 m Schwefelsäure Bleisulfat aus, wenn die Lösung $0{,}5 - 5 \cdot 10^{-4}$ m an Ba^{2+}-Ionen ist. Die Menge des dann mitgefällten Bariums nimmt zunächst mit der Zeit zu und erreicht nach 30 min den Endwert; sie steigt ferner mit der Menge der zugesetzten Schwefelsäure. Die Mitfällung gehorcht der Freundlichschen Adsorptionsisotherme. Die Menge des mitgefällten Bariums ist nicht abhängig von der Menge an $PbSO_4$, sondern bleibt nahezu konstant (85—99% des vorhandenen Bariums). Das Verfahren kann daher zur *Abtrennung kleiner Mengen Barium von großen Mengen Blei* dienen.

Zur Abtrennung kleiner Mengen Radium[2] nach der gleichen Methode wird die Lösung, die Ammoniumacetat, Bleinitrat, Bariumchlorid und Radiumchlorid enthält, bei 20° C mit Schwefelsäure gefällt. Das Barium induziert dabei die Bleisulfatfällung und dient gleichzeitig als Träger für das Radium. Wird aus Lösungen, die etwa 0,1 m an Bleinitrat, 2 m an Ammoniumacetat, $1—5 \cdot 10^{-4}$ m an $BaCl_2$ sind und 5—50 μC Ra enthalten, das Blei mit 0,5 m Schwefelsäure zu 8—20% niedergeschlagen, so werden über 90% des Radiums mitgefällt. Das Verfahren eignet sich daher zur Anreicherung von Radium.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **31**, 162—165 (1958). Univ. Hiroshima (Japan). — [2] Bull. chem. Soc. Japan **31**, 166—168 (1958). G. Denk

Zur völligen Trennung von Zink und Kobalt empfehlen Ju. V. Moračevskij und Z. S. Bašun[1] folgende *Arbeitsweise*. Die Zn-Co-haltige Prüflösung (100 ml) wird ohne Erhitzen neutralisiert und unter dauerndem Umrühren in 50 ml 25%ige

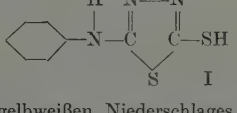
Natronlauge eingegossen. Bei ausreichendem Alkaliüberschuß entsteht keine Trübung, und die Lösung ist bläulichviolett bis kirschrot gefärbt. Danach setzt man zur Lösung tropfenweise unter kräftigem Rühren 10%ige Wasserstoffperoxydlösung, bis keine weitere Abscheidung von $Co(OH)_3$ mehr zu beobachten ist. Nach dem Absitzen der Hauptmenge des Kobalts läßt man umso mehr von einer $FeCl_3$-Lösung zufließen, je weniger Co enthalten ist. Man läßt absitzen. Bei einer großen Menge Niederschlag muß die Fällung nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure wiederholt werden. Mit ^{65}Zn und ^{60}Co ausgeführte Versuche beweisen, daß die Trennung vollständig ist. Die mitgeteilten Analysenergebnisse stimmen mit den Sollwerten sehr gut überein. — Eine Zn-Co-Lösung, die zusätzlich 9 mg Pb, 60 mg Cu und 28 mg Fe enthielt, wurde aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Sulfide waren radiochemisch rein, und die nachfolgende Trennung von Co und Zn war quantitativ.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 20—21 (1958) [Russisch]. Inst. für Silicatchemie, Akad. Wiss. UdSSR. A. v. Wilpert

Quecksilber. Nach M. Bobtelsky und J. Eisenstadter[1] kann *0,1 mg Quecksilber in 20 ml Lösung* in Gegenwart eines großen Überschusses an Ca, Ba, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Al, Cr^{III}, Fe^{III}, Cd, Cu, Pb, U^{VI}, Tl^{I}, Th, Ce^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, Au^{III}, Pt^{IV}, Pd^{II} und Ag *heterometrisch* mit 0,00025 m *p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin* (DBR)-*Lösung* unter Zusatz von 5 ml 1 m Trinatriumcitratlösung bei p_H 7 titriert werden. Das Maximum der optischen Dichte der Lösung wird erreicht, wenn sich die Verbindung $Hg(DRB)_2$ gebildet hat. Bei der Quecksilberbestimmung in Gegenwart von Gold(III) muß man noch 1 ml einer 0,1 m alkoholischen Dimethylglyoximlösung zusetzen. Bei Anwesenheit von Silber werden im Diagramm (optische Dichte der Lösung/ml Maßlösung) zwei Knickpunkte erhalten, von denen der erste der Menge des am meisten vorhandenen Ions entspricht und der zweite der Summe von Silber und Quecksilber.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 534—540 (1958). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). Klaus Brodersen

Eine neue gravimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Quecksilber(II) gründen E. Popper, N. Ariton, L. Proinov und R. Crăciuneanu[1] auf die Fällung mit einer alkoholischen Lösung von *2-Mercapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol(I)* und



Wägung des entstandenen gelbweißen Niederschlages, der die Zusammensetzung $Hg(C_8H_6N_3S_2)_2$ (Mol.-Gewicht 617,15) besitzt. Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Niederschlages und seines hohen Molekulargewichtes ist das Bestimmungsverfahren sehr genau (Fehler einige Zehntel Prozent). Man kann noch 40 μg Hg/ml, z.B. in Arzneimitteln bestimmen. — *Ausführung.* Als Reagens dient eine 5%ige alkoholische Lösung von I (dessen Synthese genau beschrieben ist). Zur Bestimmung versetzt man die zu untersuchende Lösung, die das Quecksilber (0,8—47 mg Hg) als Chlorid enthält, mit dem doppelten Volumen Alkohol und fällt unter ständigem Rühren mit dem Reagens. Dann beläßt man unter zeitweisem Rühren auf dem Wasserbad, bis der amorphe Niederschlag kristallin geworden ist, filtriert in einen Porzellanfiltertiegel B_5 oder B_4, wäscht mit Alkohol und Äther, trocknet im Vakuum und wägt (Umrechnungsfaktor auf Hg: 0,32505). Quecksilber(II)-nitratlösungen

geben unbefriedigende Resultate, wenn die Lösungen freie Salpetersäure in größerer Konzentration als 0,2—0,3 n enthalten, da das Fällungsreagens durch Salpetersäure oxydiert wird. Man kann stärker saure Lösungen zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit wenig Salzsäure aufnehmen und dann wie beschrieben weiter verfahren.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) 8, 594—596 (1957) [Rumänisch]. (Mit russ., dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) A. KURTENACKER

Bor. *Zur photometrischen Bestimmung von Mikro- und Submikrogramm-Mengen von Bor mittels Curcumin* geben G. S. SPICER und J. D. H. STRICKLAND[1] 3 Arbeitsweisen an, die sich bei jahrelangem Gebrauch bewährt haben. Die beschriebenen Methoden sind die empfindlichsten aller bisher bekannten. Das erste Verfahren ist für Mengen von 2—15 μg, das zweite für 0,5—4 μg und das dritte für 0,01—0,2 μg B geeignet. Bei hohen Ansprüchen an die Genauigkeit ist die genaue Einhaltung der sehr ausführlichen Vorschriften unerläßlich; insbesondere müssen die Bedingungen bei der Farbentwicklung auf dem Wasserbad eingehalten werden. — *Ausführung. 1. Verfahren. Curcumin-Oxalsäurereagens.* Es wird 1 l einer Mischung von Äthanol-Wasser mit einem spez. Gew. 0,809 $\pm$ 0,0005 (bei 15° C) durch Zugabe von Wasser zu Alkohol (etwa 35 ml H_2O/l Äthanol) hergestellt. Zu 700 ml dieser frischbereiteten Mischung werden 15,0 g Oxalsäuredihydrat, 12,5 ml konz. Salzsäure (D 1,18) und 85,0 ml Wasser gegeben. Nach Auflösen der Oxalsäure wird 1,00 g feingepulvertes, reines Curcumin (Fp 182° C) zugesetzt und die erhaltene Reagenslösung bei 20° C auf genau 1 l gebracht. — *Bestimmung.* Das Bor wird als Borsäuremethylester von der Probe durch Destillation in eine 7,5—9 cm-Platinschale abgetrennt, die 2 ml einer Lösung von 1 g NaOH, 0,1 g NaCl und 3 $\pm$ 0,3 ml Glycerin in 100 ml H_2O enthält. Das Destillat wird auf einem Wasserbad bei 85—90° C zur Trockene eingedampft, der größte Teil des Glycerins durch Erhitzen auf 150—250° C vertrieben, was 10 min und länger dauern soll, und der Rest des Glycerins durch Erhitzen (30 sec) in der Bunsenflamme auf Dunkelrotglut entfernt. Nach dem Abkühlen wird 10 ml Curcumin-Oxalsäurereagens zugefügt. Bei dem Reagenszusatz spült man zugleich die Wandung der Schale ab, die man dann bei 55—60° C auf einem Wasserbad schwimmen läßt. Gerührt wird ab und zu derart, daß Wasseroberfläche und Schale nur wenig bewegt werden. Man vermeide direkt einfallendes Sonnenlicht oder Wärmestrahlung. Etwa 30 cm über dem Wasserbad soll eine Kunststoffolie angebracht sein, um die Luftbedingungen stabil zu halten; die Temperatur der das Bad umgebenden Luft soll im Bereich zwischen 35 und 45° C konstant gehalten werden, weshalb man am besten das Bad an einer vor Luftzug geschützten Stelle auf einer größeren beheizten Platte aufstellt. Werden keine hohen Ansprüche an die Genauigkeit der Analyse gestellt, dann können diese Maßnahmen unterlassen werden, es genügt dann ein einfaches Wasserbad bei 60° C. Während der ersten 5 min wird ab und zu leicht umgerührt bis zur völligen Lösung des Niederschlages. Nun läßt man die Schale ungestört, bis der Inhalt eingetrocknet ist, wartet noch mindestens 3 weitere Minuten, entfernt dann die Schale aus dem Wasserbad, kühlt und löst den Farbstoff aus dem Rückstand in etwa 10 ml 75—95 vol-%igem Äthanol. Man überführt den Extrakt in einen 50 ml-Meßkolben, wäscht den Rückstand mehrmals bis zur Farblosigkeit mit wäßrigem Äthanol nach, füllt nach Vereinigung mit der Waschflüssigkeit zur Marke auf, filtriert und mißt die Extinktion innerhalb 1—2 Std in 1 cm- oder 2 cm-Küvetten bei 555 mμ gegen Blindansatz. — *2. Verfahren. Curcumin-Oxalsäurereagens.* 700 ml von der bei Verfahren 1 beschriebenen Äthanol-Wassermischung werden mit folgenden Zusätzen versehen: 15,0 g Oxalsäuredihydrat, 25 ml konz. Salzsäure (D 1,18), 75,0 ml Wasser und 0,35 g Curcumin. Man verfährt wie bei 1., nur beträgt der Reagens-

zusatz 5,0 ml. Gemessen wird in 4 cm-Küvetten. — *3. Verfahren. Curcuminreagens.* 0,125 g feingepulvertes, reines Curcumin wird in 15 ml reinem Aceton gelöst und mit Wasser auf 25 ml gebracht. Das Reagens ist nicht länger als eine Woche haltbar. *o-Chlorphenolreagens.* o-Chlorphenol wird mit 50%iger Schwefelsäure gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert (Kp 176° C); zu 12 ml gereinigtem o-Chlorphenol fügt man 2,0 ml 60%ige Perchlorsäure und unter Umrühren 3,0 ml Essigsäureanhydrid. — *Bestimmung.* Die Destillation des Borsäuremethylesters erfolgt in eine 5 cm-Pt-Schale von etwa 2 cm Höhe, die 1 ml Glycerin-Ätznatrongemisch enthält (0,4 g NaOH + 1,0 ml Glycerin in 100 ml H_2O). Das Glycerin wird gemäß Verfahren 1. vertrieben, doch wird zuletzt auf helle Rotglut zum Schmelzen des Rückstandes erhitzt, wobei der Kohlenstoff verschwindet. Nach Kühlen werden 1 ml Wasser unter Abspülen der Wand und 0,40 ml Curcuminreagens zugesetzt. Man neutralisiert durch tropfenweise Zugabe von 5%iger Essigsäure bis zur Gelbfärbung des Curcumins, setzt 1 Tr. Säure im Überschuß zu, dampft das Ganze auf siedendem Wasserbad bis zur Trockene ein und beläßt noch weitere 5 min dort. 1,00 ml redestilliertes o-Chlorphenol wird dann zugesetzt, die Schale mit einer Kunststoffplatte bedeckt und 5 min auf einem Ölbad bei 50° C unter Umschwenken zur Extraktion des Rückstandes erhitzt. Sodann vermischt man mit 0,200 ml o-Chlorphenolreagens, beläßt die Schale für genau 15 min auf dem Ölbad bei 50° C in Ruhe und versetzt unmittelbar darauf mit 2—5 ml Äthanol (mit etwa 15 Vol-% Wasser). So wird mehrmals extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden auf 10,0 ml gebracht. Diese Lösung ist mehrere Stunden stabil. Nach Filtration oder Zentrifugieren wird die Extinktion bei 550 mμ (A_1) und bei 630 mμ (A_2) in 4 cm-Mikroküvetten gemessen; Berechnung: μg B = F (A_1—1,95 A_2). In gleicher Weise wird der Borgehalt eines Blindansatzes bestimmt. Der Faktor F soll für jeden neuen Reagentienansatz neu ermittelt werden. Dafür gibt man 1,00 ml einer Standard-Borsäurelösung mit genau 0,2 μg B in eine Pt-Schale, die 1 ml Glycerin-NaOH-Reagens enthält. Dann wird eingedampft und nach Verfahren 1 weiterbehandelt, die Farbentwicklung erfolgt nach 3. Eine Blindbestimmung wird ebenso durchgeführt, insgesamt sollten mindestens 2 Bestimmungen mit zugesetztem Bor und 2 Blindbestimmungen ausgeführt werden. Man berechnet die Werte (A_1—1,95 A_2) für jede Bestimmung einschließlich jenen für die Blindgehalte und subtrahiert den Mittelwert für die Blindbestimmungen von den mit Borzusätzen erhaltenen. F ergibt sich dann aus der obigen Gleichung. Von den bei der Destillation des Borsäuremethylesters mitübergehenden oder mitgerissenen Stoffen stören größere Mengen flüchtiger organischer Verbindungen, ferner Fluorid, Perchlorat, Nitrit und Nitrat. In Anwesenheit dieser Anionen (außer Fluorid, das abwesend sein muß) glüht man die Rückstände zur Entfernung des Glycerins bis zur Beendigung jeglicher Gasentwicklung bei Dunkelrotglut, nimmt mit ein paar Tropfen H_2O auf und dampft vorsichtig zur Trockne ein.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 231—239 (1958) Atom. Energy Authority, Woolwich Outstation, Royal Arsenal, London (England). R. Fresenius

Die Abtrennung kleinster Mengen Bor und das Eindampfen des Destillats nach den in den Laboratorien der United Kingdom Atomic Energy gebräuchlichen Methoden stellen G. S. Spicer und J. D. H. Strickland[1] zusammen, wobei auch auf die Gefahr der Einschleppung aus Chemikalien und Apparaturen hingewiesen wird. — *Arbeitsweise. Wasser* wird zur Reinigung aus einer Zinnapparatur unter Zusatz von 0,1 g Mannit/l destilliert. *Methanol* wird über Kalk destilliert (2—3 l Methanol + 200 bis 300 g CaO); die ersten 200 ml werden verworfen. *Natriumhydroxyd* wird mit Methanol—Wasser (1:2) abgespült und in einer Platinschale getrocknet. *Ammoniak* ist meist genügend borfrei, es kann durch Destillation und Auffangen in bidest. Wasser gereinigt werden. 60—70%ige *Perchlorsäure* wird mit

$^1/_{10}$ ihres Volumens 40%iger Flußsäure versetzt und bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt. Dabei wird der Borgehalt von meist 0,05 ppm allerdings nur auf die Hälfte reduziert. *Salpetersäure* und *Salzsäure* können durch Destillation gereinigt werden, wobei man die ersten und letzten Anteile verwirft, doch sind beide Säuren in analysenreiner Form meist genügend borfrei. — Neue Apparaturen werden vorher mit konz. Salzsäure ausgekocht. Dann wird so lange Methanol daraus destilliert, bis 50 ml des Destillats $< 0{,}1\ \mu g$ B enthalten. Alle Geräte werden nach Gebrauch gut mit Wasser gereinigt. Auch neue Glühöfen geben gelegentlich Bor ab. — Für die *Destillation* werden 3 Methoden beschrieben. *A.* Dieses allgemeinst anwendbare Verfahren eignet sich besonders für methanollösliche Produkte. Die Substanz (5—10 g mit nicht mehr als 2—3 ml Wasser) destilliert man mit 35 ml Methanol zwischen 85° und 95° C, bis kein Alkohol mehr übergeht, gibt zum Rückstand wieder 15 ml Methanol und destilliert bei 95° C ebenfalls völlig ab. Das Bor findet sich quantitativ im Destillat. — *B.* Diese Methode eignet sich für alkoholunlösliche Substanzen. Die Probe versetzt man mit 35 ml Wasser und mit soviel 1 n Salzsäure, daß Methylrot umschlägt und destilliert bei 125° bis 140° C (Glycerinbad). Das Destillat fängt man in einer Platinschale unter Glycerin-Natronlauge auf. Zum Rückstand gibt man 35 ml Methanol und destilliert wie unter *A.* Anschließend läßt man 15 ml Wasser zufließen, destilliert sie ab und destilliert zum Schluß noch einmal mit 15 ml Methanol. Das Bor wird in den vereinigten wäßrigen und alkoholischen Destillaten bestimmt. — *C.* Die Methode wird verwendet, wenn größere Mengen methanollöslicher Substanz vorliegen. Die schwach saure wäßrige Lösung (p_H 1,5—5) destilliert man unter Steigerung der Temperatur auf 220° C, bis kein Wasser mehr weggeht. Das Destillat wird verworfen. Zum Rückstand gibt man 50 ml Methanol, destilliert bei 85° C und fängt das Kondensat in einer Platinschale unter 25 ml Wasser + 2 ml Glycerin-Natronlauge auf. Dabei läßt man 50 ml Methanol zutropfen, so daß das Volumen im Destillationskolben annähernd konstant bleibt. — Um beim Eindampfen der Destillate Verluste zu vermeiden, gibt man 2—3 ml einer Lösung, die 1% NaOH, 0,1% NaCl und 3% Glycerin enthält, und halb so viel Wasser hinzu, wie das Volumen des Destillats beträgt. Man findet dann konstant etwa 4% zu wenig Bor. — Die anschließende Bestimmung des Bors ist in der vorstehend referierten Arbeit beschrieben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 523—533 (1958). United Kingdom Atom. Energy Author. Woolwich Outstat., London (England). G. Denk

Zur colorimetrischen Bestimmung von Borsäure setzen H. Fukamauchi, M. Sekiguchi und K. Doguchi[1] die Lösung mit einer Mischung aus Fluorotitansäure, Natriumfluorid und Wasserstoffperoxyd (Na_2TiF_6:NaF:H_2O_2 = 1:4:1 in 1 n H_2SO_4; Konzentration an Ti 0,1 n) zu Fluoroborsäure und Peroxytitansäure um. Die Menge an Peroxytitansäure, die proportional der Borsäure ist, wird colorimetrisch bei 420 mμ gemessen. 2—18 mg Borsäure (als Metaborat) in 25 ml konnten ermittelt werden; die Analyse muß in kieselsäurefreien Gefäßen durchgeführt werden.

[1] Jap. Analyst. **7**, 166—169 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) College Pharmacy, Tokio (Japan). G. Denk

Seltene Erden. *Ein Verfahren zur Reinigung von Milchsäure für chromatographische Zwecke (Trennung der Seltenen Erden)* geben B. K. Preobraženskij und O. M. Lilova[1] an. Die technische Säure wird mit ZnO, das mit wenig Wasser angerührt ist, genau neutralisiert. Das entstandene Zinklactat wird abgesaugt und durch die berechnete Menge konz. Schwefelsäure zerlegt. Das Produkt wird mit schwefel-

säurehaltigem Äther extrahiert, der Äther abgedampft. Nach Zusatz von Bariumionen wird die nun vorliegende Milchsäure durch Vakuumdestillation von Zn und SO_4^{2-}-Spuren befreit.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1071 (1957) [Russisch]. Chlopin-Radio-Inst. Akad. Wiss. UdSSR. W. Böhm

Die chromatographische Trennung der Seltenen Erden als Salze des Äthylendiamintetraessigsäure mit Ionenaustauschern wird stark durch die H^+-Ionenkonzentration beeinflußt. Um den geeigneten p_H-Wert einzustellen, nämlich 4 für die Ceriterden und 3 für die Yttererden, setzt G. Brunisholz[1] Ammoniumacetat bzw. -formiat hinzu. Die Acidität der Probelösungen wird durch Titration bei Gegenwart von $ZnSO_4$ gegen den Mischindicator Methylrot-Methylenblau bestimmt und daraus dann die Menge an Acetat bzw. Formiat berechnet, die zugesetzt werden muß, damit sich der richtige p_H-Wert einstellt. Man kann bei diesem Verfahren mit relativ hoher Konzentration an ÄDTA arbeiten (0,2 m), ohne daß die Gefahr der Abscheidung der freien Säure (H_4-ÄDTA) oder eines Salzes der Seltenen Erden besteht.

[1] Chimia (Zürich) **12**, 180 (1958). Univ. Lausanne (Schweiz). G. Denk

Die Bildung von Protaktinat(V)-ionen bei der Auflösung von Pa_2O_5 in Alkali wurde von Z. Jakovac und M. Lederer[1] auf chromatographischem Wege bewiesen. Eine Lösung von ^{233}Pa in 6 n Salzsäure wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 100 mg KOH geschmolzen und mit Wasser aufgenommen. Die Suspension wurde auf Whatman-Papier Nr. 1 mit 1 n Kalilauge entwickelt. Dabei wurde ein ziemlich gut ausgeprägtes Maximum der Aktivität mit dem R_f-Wert 0,5 beobachtet. Die Existenz des Protaktinations und damit der amphotere Charakter von Pa^V konnte auch durch Papierelektrophorese gezeigt werden. Die Protaktinat(V)-lösung hat Ähnlichkeit mit der Tantalat(V)-lösung.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 289—291 (1958). Inst. Radium, Paris (Frankreich). G. Denk

Uran. *Über eine colorimetrische Methode der Uranbestimmung mit Chromotropsäure* berichten A. K. Mukherji und A. K. Dey[1]. Das Uranylion bildet mit Chromotropsäure ein inneres Komplexsalz, in dem die Komponenten im Verhältnis 1:1 vorliegen. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe wird nach den üblichen Verfahren aufbereitet und die etwa 50—200 ppm Uran enthaltende Lösung mit einem etwa 30fachen Überschuß von Na-Chromotropat in Wasser versetzt. Der p_H-Wert der Lösung wird auf 4,00 $\pm$ 0,50 eingestellt und die Lösung auf das gewünschte Endvolumen gebracht. Nach 15 min wird die Absorption bei 400 mμ gemessen. Die Meßtemperatur soll zwischen 20° und 30° C liegen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 50—200 ppm erfüllt. Die Nachweisgrenze liegt bei 30 ppm. Die Bestimmung wird durch Hg^+, Sn^{4+}, Fe^{3+}, MoO_4^{2-}, VO_3^-, Ti^{4+}, TeO_3^{2-}, CO_3^{2-} F^-, Borat und Acetat gestört. Für weitere Fremdionen sind Grenzkonzentrationen gegeben.

[1] J. Indian. chem. Soc. **35**, 113—118 (1958). Univ. Allahabad (Indien). H. Zimmer

S. Shibata und T. Matsumae[1] verwenden *zur colorimetrischen Bestimmung von Uran Neothoron (o-Arsonophenylazochromotropsäure)* als Farbreagens. Uran reagiert mit Neothoron in wäßriger Lösung unter Bildung einer blauen Farbverbindung mit dem Absorptionsmaximum bei 600 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient ist mit $\sim$ 25000 angegeben. — *Ausführung der Farbreaktion.* Die Probelösung mit 1—40 μg Uran (als Uranylnitrat) wird in einem 25 ml-Meßkolben mit 1,0 ml

0,1%iger Reagenslösung versetzt und mit Pufferlösung (p_H 6,0) zur Marke aufgefüllt. Man läßt das Reaktionsgemisch 5 min stehen und mißt dann die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 600 mμ. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im angegebenen Konzentrationsbereich folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **31**, 377—378 (1958). Governm. Ind. Res. Inst. Nagoya, Kita-ku (Japan). K. Machner

Eine spektralphotometrische Methode zur Mikrobestimmung von Uran mit 1-(Pyridylazo)-2-naphthol, die für Uran spezifisch ist, beschreibt K. L. Cheng[1]. Man maskiert zunächst andere Kationen mit Cyanid und ÄDTA, extrahiert den roten Urankomplex mit o-Dichlorbenzol und mißt die Absorption des Extraktes bei 570 mμ. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,1 bis $5 \cdot 10^{-4}$ mmol Uran in 10 ml Extrakt erfüllt. Der molare Absorptionskoeffizient beträgt 23000. — *Ausführung.* Die schwach saure oder neutrale Probelösung, die 2—100 μg Uran enthalten soll, wird mit 1 ml einer Pufferlösung von p_H 10 (60 g Ammoniumchlorid werden in 200 ml Wasser gelöst, mit 570 ml konz. Ammoniak versetzt und auf 1 l mit Wasser aufgefüllt) versetzt, auf 20 ml mit Wasser verdünnt, mit 1 ml 1%iger Kaliumcyanidlösung versetzt, mit Ammoniak wieder auf p_H 10 eingestellt und nach Zusatz von 2 ml 0,1%iger methanolischer Farbstofflösung 10—15 min stehen gelassen. Man schüttelt 30—60 sec mit genau 10 ml o-Dichlorbenzol und photometriert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1027—1030 (1958). Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa (USA). Klaus Brodersen

Farbreaktionen zum qualitativen Nachweis von Uran(VI) und Thorium(IV) mit „Arsenazo" (3-[2-Arsonophenylazo]-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure)[1] beschreiben J. S. Fritz und E. C. Bradford[2]. — *Arbeitsweise.* Zum *Thoriumnachweis* wird der p_H-Wert der Lösung auf 1—3 gehalten. Man bringt 1 Tr. der Probelösung auf eine Tüpfelplatte, fügt je 1 Tr. einer 0,05 m ÄDTA-Lösung, einer Pufferlösung (0,5 m an Triäthanolamin und 0,25 m an Salpetersäure) und der $3 \cdot 10^{-4}$ m Reagenslösung zu, und kann an einer Violettfärbung die Anwesenheit von Thorium erkennen. Etwa vorhandenes Uran muß vorher durch Extraktion mit Diäthyldithiocarbaminat in Benzol entfernt werden. — Zum *Urannachweis* bringt man den p_H-Wert der Lösung auf 1—5, gibt 1 Tr. der Probelösung und je 1 Tr. der ÄTDA-Lösung und einer Pyridinlösung (1 Teil auf 29 Teile Wasser), 5—10 mg Natriumdiäthyldithiocarbaminat und 8—10 Tr. Benzol in ein kleines Reagensglas, schüttelt, entfernt die Benzolphase, dampft 1 Tr. davon auf einer Tüpfelplatte ein und versetzt mit je 1 Tr. Triäthanolaminlösung (1 m wäßrige Lösung im Verhältnis 1:1 mit 0,5 m Salpetersäure verdünnt) und Reagenslösung. Eine blauviolette Färbung zeigt die Anwesenheit von Uran(VI) an. Eine Rosafärbung bedeutet negativ verlaufenden Test. Bei Anwesenheit von Ag^+, Bi^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+} oder Sn^{4+} muß noch mit 1 Tr. einer 0,08 m Thioglycerinlösung versetzt werden.

[1] Vgl. diese Z. **166**, 127 (1959). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1021—1022 (1958). State College Ames, Iowa (USA). Klaus Brodersen

Uran(VI) und Plutonium(VI) können nach F. L. Moore[1] durch Extraktion mit Tri-(isooctyl)-amin (5%ig) in Xylol oder Methylisobutylketon von Thorium und Spaltprodukten leicht getrennt werden. Nicht extrahiert werden die Alkalien, Erdalkalien, Seltene Erden und die Elemente, die keine anionischen Komplexe bilden. Niob und Zirkonium gehen bei höherer Salzsäurekonzentration mit in die organische Phase; aber bei 4,6 n Salzsäure ist der Trennfaktor für Uran und

Plutonium gegen Zirkonium ausreichend, beim Niob ist eine zweimalige Extraktion erforderlich. Ruthenium geht auch bei geringer Säurekonzentration mit Uran in die organische Phase. Es läßt sich aber nicht mit 0,1 n Salzsäure wie Uran zurückschütteln und kann so abgetrennt werden. Beim Plutonium ist darauf zu achten, daß stets die sechswertige Stufe erhalten bleibt; in diesem Falle extrahiert man unter Zusatz von Kaliumdichromat (0,01 m). Auch größere Mengen Uran können mit 20% Tri-(isooctyl)-amin in Xylol oder Methylisobutylketon ausgeschüttelt werden. In der Handhabung von Makromengen ist das Keton (bis zu 60,4 mg U/ml) dem Xylol (bis zu 15,1 mg U/ml) überlegen. Die Arbeit enthält mehrere Tabellen der einzelnen Versuchsreihen und eine ausführliche Diskussion über neue Trennmöglichkeiten mit dem angegebenen Lösungsmittelsystem.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 908—911 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
H. Specker

Über die Trennung des Galliums von Blei und Cadmium durch Ionenaustausch berichten Je. P. Cincevič und G. Je. Nazarova[1]. Die Verff. verwenden den Kationenaustauscher SBS in der H- oder NH_4-Form, und zwar in Säulen von 40 oder 85 cm Länge und 1 cm ⌀, die mit 11 bzw. 22 g Austauscher in der Korngröße 0,5—1,5 mm gefüllt werden. Der Austauscher wird mit Essigsäure regeneriert. — *Trennung Gallium—Blei.* Auf der Säule (in der H-Form) adsorbiertes Blei (7 mg) wird mit 3 n Ammoniumacetatlösung (200 ml) quantitativ eluiert, während Gallium auf der Säule verbleibt. Ga wird anschließend mit 1,3 n Salzsäure desorbiert. In den Eluaten können Pb polarographisch, Ga durch Fällung mit Ammoniak und Wägung als Oxyd bestimmt werden. Bei Anwendung von 2—5 mg Ga und 5—50 mg Pb gelingt die Trennung in den Mengenverhältnissen Ga:Pb = 1:1 bis 1:25 quantitativ mit sehr geringem Fehler. Versetzt man die Ga-Pb-Lösung mit dem 60—70fachen Überschuß an Natriumtartrat bei p_H 8,5—9,0 bzw. an Thiosalicylsäure oder Gallussäure bei p_H 9—10, so fließt Gallium glatt durch die Säule (in der NH_4-Form), während Pb adsorbiert wird. Die Trennung ist noch bei einem Mengenverhältnis Ga:Pb = 1:28 quantitativ. Mit ÄDTA als Komplexbildner ist keine Trennung zu erzielen. Ga wird im Filtrat mit Kupferron, Pb wird polarographisch bestimmt. — *Trennung Gallium—Cadmium.* Die Trennung gelingt sehr scharf, wenn man die Lösung bei p_H 9—10 mit Natriumtartrat, Thiosalicylsäure, Oxalsäure oder ÄDTA versetzt und dann auf die Säule (in der NH_4-Form) aufgibt. Gallium fließt durch und kann im Filtrat z. B. als Oxinat bestimmt werden. Cadmium wird mit 0,2 n Salzsäure eluiert und polarographisch bestimmt. — *Trennung des Galliums von Pb, Cd, Fe und Cu.* Aus dem Lösungsgemisch der Salze werden auf dem Austauscher in der H-Form sämtliche Metalle adsorbiert. Man eluiert nacheinander das Blei mit gesätt. Ammoniumacetatlösung, Cadmium mit mit 0,2 n Salzsäure, Gallium mit 10%iger Alkalilauge. Cu und Fe bleiben auf der Säule.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1068—1070 (1957) [Russisch]. Lomonosov-Univ. Moskau.
W. Böhm

Eine einfache Methode zum Nachweis löslicher Hydrogencarbonate hat A. G. Lahiri[1] ausgearbeitet. Als Reagens dient eine Suspension von gelbem Quecksilber(II)-oxyd in gesätt. Natriumchloridlösung. — *Ausführung.* Man versetzt in einem Reagensglas unter Schütteln 10 ml dest. Wasser mit 0,1 g Quecksilber(II)-oxyd, gibt 5 g Natriumchlorid zu, verstopft das Glas, schüttelt kräftig 1 min und versetzt anschließend unter weiterem Schütteln vorsichtig mit Natriumhydrogencarbonat oder verdünnter Mineralsäure, bis nur noch eine blaßgelbe Suspension zurückbleibt. Nun wird die zu untersuchende Probe hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart von Hydrogencarbonat in der Probe ist innerhalb von

2 min eine vollständige Entfärbung zu beobachten. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich noch 0,002 g Hydrogencarbonat neben größeren Carbonatmengen nachweisen.

[1] J. chem. Educat. **35**, 298 (1958). Burdwan Raj College, West Bengal (Indien). K. Machner

Zinn(II). In einer weiteren Mitteilung über die *Verwendung von Naphthalinderivaten zum fluorimetrischen Nachweis von 2-wertigem Zinn*[1] beschreiben J. R. A. Anderson, B. Crawford und J. L. Garnett[2] die Reaktionen mit *5-Nitro-1-aminonaphthalin-2-sulfonsäure(I)*, *4-Nitro-1-aminonaphthalin-5-sulfonsäure(II)* und *4-Nitro-1-aminonaphthalin-6-sulfonsäure(III)*. Die Nachweise werden in der Technik der Tüpfelanalyse durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Jeweils 0,01 ml der wäßrigen Probelösung mit 0,1 mg Zinn werden auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen und mit den 0,1%igen wäßrigen Reagenslösungen besprüht (die genannten Naphthalinderivate werden in Form ihrer Ammoniumsalze verwendet). Die Papiere werden an der Luft getrocknet, im UV-Licht ausgewertet, anschließend mit 15 n Ammoniak besprüht, erneut luftgetrocknet und noch einmal im UV-Licht ausgewertet. Bei Gegenwart von 2-wertigem Zinn ist eine bleibende, intensive Fluorescenz zu beobachten. Die erhaltenen Flecke zeigen eine purpurblaue (I) bzw. gelblichgrüne (II und III) Färbung. Es lassen sich noch 10^{-5} g (I) bzw. 10^{-6} g (II und III) Zinn nachweisen. Von insgesamt 47 Metallionen, die nach dem beschriebenen Verfahren getestet worden sind, konnte nur bei 2-wertigem Zinn die bleibende, intensive Fluorescenz beobachtet werden.

[1] Frühere Mitteilungen siehe J. R. A. Anderson und J. L. Garnett: Anal. chim. Acta **17**, 452 (1957); vgl. diese Z. **163**, 136 (1958). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 1—4 (1958). N. S. W. Univ. Technol., Sydney (Australien). K. Machner

Titan. M. Ishidate, Y. Yamane und T. Tamano[1] beschreiben *einen Mikronachweis von Titan. β-Diketone* geben mit Ti^{3+} grüne und mit Ti^{4+} gelb gefärbte Komplexe. Geprüft wurden folgende Derivate: *Acetylaceton* (1), *Benzoylaceton* (2), *Dibenzoylmethan* (3), *2-Furoylbenzoylmethan* (4), *iso-Nicotinylbenzoylmethan* (5), *o-*, *m-*, und *p-Methoxydibenzoylmethan* (6, 7, 8), *o-*, *m-*, *p-Nitrodibenzoylmethan* (9, 10, 11), *m-* und *p-Aminodibenzoylmethan* (12, 13) und *p-Carboxydibenzoylmethan* (14). — *Ausführung.* 1 Tr. der 2 n salzsauren Probelösung wird auf einer Tüpfelplatte mit 5—7 Tr. der alkoholischen Lösung des β-Diketons versetzt. Eine Grünfärbung zeigt Ti^{3+} an. Acetylaceton gibt mit Ti^{3+} eine Rotfärbung. Gelb- bis Orangefärbung zeigt Ti^{4+} an. Nachweisgrenzen: Ti^{3+}: 1 μg mit 1 und 2; 2,5 μg mit 3 und 7; 5 μg mit 4, 6, 8, 9, 12, 13 und 14. Ti^{4+}: 0,1 μg mit 6; 0,25 μg mit 8; 0,5 μg mit 3, 6 und 12; 1 μg mit 9 und 14. Eisen(III), Zirkonium(IV) und Fluorid stören. Eisen(III) kann mit Zinkamalgam reduziert werden und Fluorid kann durch Zugabe von Be^{II}-Salz eliminiert werden.

[1] Jap. Analyst. **7**. 170—174 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Pharmac. Inst., Med. Fac., Univ. Tokyo (Japan). H. Zimmer

Zirkonium. Ju. I. Usatenko und G. E. Beklešova[1] beschreiben im Anschluß an ihre Arbeit über die Titanbestimmung[2] die *amperometrische Titration von Zirkonium mit Kupferronlösung*, die schon früher von E. C. Olson und P. J. Elving[3] benutzt worden ist. Als Indicatorelektrode dient eine Quecksilbertropfelektrode. Die Methode läßt sich in Gegenwart größerer Mengen Al, Cr, Mn, Zn, Ni, F^- und einer Reihe anderer Elemente durchführen. Kupfer in der doppelten Menge gegenüber Zr stört auch nicht. In 2 n bis 3 n schwefelsaurer Lösung wird Eisen nicht mit Kupferron titriert, es erhöht aber die Zirkoniumwerte. Es stören Ti, V^{5+}, Oxydationsmittel, die Kupferron oxydieren, und Reduktionsmittel. —

Analysengang. Die salz- oder schwefelsaure Zirkoniumsalzlösung wird in ein 100 ml-Becherglas gebracht und mit soviel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung etwa 2—3 n an Säure wird und das Volumen 30—35 ml beträgt. Die Lösung soll nicht mehr als 6 mg ZrO_2 enthalten. Man gibt dann 3 g Kochsalz zu, taucht die Indicatorelektrode ein, die eine Quecksilbertropfelektrode[2] oder eine rotierende Platinelektrode mit 900 U/min[3] sein kann, verbindet mit einer gesätt. Kalomelelektrode und legt eine Spannung von 0,8 V an. Dann titriert man mit der Kupferronlösung, wobei man je 0,2 ml in 1 min-Abständen dazugibt. Der Endpunkt wird wie üblich graphisch ermittelt. Das Verfahren läßt sich bei ZrO_2-Gehalten von 0,162 bis 5,67 mg mit einem Fehler von etwa 0,5% durchführen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1406—1407 (1957) [Russisch]. Chem.-techn. Inst. Dnepropetrovsk. — [2] Zavodskaja Laborat. **21**, 779 (1955); vgl. diese Z. **155**, 62 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 1747 (1954); **27**, 1817 (1955); vgl. diese Z. **149**, 156 (1956); **152**, 285 (1956).

F. G. Žarovskij und A. T. Pilipenko[1] beschreiben ein *photometrisches Bestimmungsverfahren von Zirkonium*, das auf der Messung der Farbintensität der mit *Phenylfluoron* (2,3,7-Trihydroxy-9-phenyl-6-fluoron) in saurer Lösung entstehenden schwerlöslichen, hellroten Verbindung beruht, deren Farbintensität in der Lösung nach Gelatinezusatz mindestens 4 Std unverändert bleibt. Die Lösung besitzt bei 535 mμ ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum. Es stören: Phosphor- und Oxalsäure, gefärbte Ionen sowie Sn, Sb, Ta, Nb und Hf. Die Elemente Fe^{3+} (50), Cr^{3+} (200), Ti^{4+} (3), Co^{2+} (200), Ni^{2+} (500), Cu^{2+} (200), Bi^{3+} (50), Ag^{+} (300), V^{5+} (100) Mo^{6+} (1), W^{6+} (5) stören, wenn ihre Gehalte den Zirkoniumgehalt sovielmal übersteigen als die Zahlen in den Klammern angeben. — *Analysengang.* Man löst 0,05—0,5 g Legierung entsprechend 0,01—0,5 mg Zirkonium, zuerst in der Kälte und dann durch Erwärmen in 10 ml 1:1 verd. Salzsäure. Wenn die Lösung getrübt ist, gibt man tropfenweise 1 ml Salpetersäure dazu und verkocht die Stickstoffoxyde. Dann bringt man die Lösung mit wenig Wasser in einen 50 ml-Meßkolben und füllt auf. Davon nimmt man zwei aliquote Teile von 5 oder 10 ml ab. Den einen gibt man in einen 25 ml-Meßkolben, in dem anderen stellt man durch Titration mit 0,1 n Lauge gegen Methylorange den Säuregrad fest. Die Lösung im Meßkolben bringt man dann mit 2 n Salzsäure auf die Acidität 0,5 n, gibt dazu 1 ml 0,5%ige Gelatinelösung und 5 ml 0,03%ige alkoholische Phenylfluoronlösung und füllt mit Wasser auf. Nach 20 min wird bei 535 mμ photometriert; der Zirkoniumgehalt wird aus einer Eichkurve ermittelt.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1407—1410 (1957) [Russisch]. Univ. Kiev.

W. Böhm

Die potentiometrische Titration von Ammoniak und Hydroxylamin bei Gegenwart polymerer Hydroxamsäuren läßt sich nach F. Schouteden und J. Herbots[1] durchführen, wenn die Hydroxamsäuren vorher mit $FeCl_3$ als schwer lösliche Eisensalze ausgefällt werden. Der nicht zu große Überschuß an Eisen(III)-ionen wird sofort nach der Filtration mit carbonatfreier Natronlauge entfernt, da NH_2OH durch Fe^{3+} langsam oxydiert wird. — Hydroxamsäuren mit niedrigem Polymerisationsgrad geben nur eine rote Lösung. — *Ausführung.* 0,15 g der Probe löst man in 20 ml 0,1 n Natronlauge, fügt einen kleinen Überschuß an 4 n Salzsäure und 3 ml 1%ige $FeCl_3$-Lösung hinzu, filtriert, fällt Fe^{III} mit carbonatfreier Natronlauge und filtriert wieder. In dieser Lösung titriert man Ammoniak und Hydroxylamin potentiometrisch mit 0,1 n Salzsäure unter Verwendung von Glas- und Kalomelelektroden.

[1] Makromolekulare Chem. **27**, 256—260 (1958). Gevaert Photo-Producten N. V. Antwerpen (Belgien).

G. Denk

Zur maßanalytischen Bestimmung von Hydrazin oxydiert B. R. SANT[1] in alkalischer Lösung mit Silbernitrat und titriert entweder den Überschuß an $AgNO_3$ mit KSCN-Lösung zurück, oder löst das ausgeschiedene metallische Silber in Salpetersäure und titriert dann in gleicher Weise. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $N_2H_4 + 4AgNO_3 + 4NaOH = N_2 + 4Ag + 4NaNO_3 + 4H_2O$. Mit einer Mikromethode können noch 0,4 mg N_2H_4 erfaßt werden. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung mit einem Überschuß an 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und dem gleichen Volumen 1 n Natronlauge, rührt einige Minuten, löst das Silberoxyd mit konz. Ammoniak und filtriert nach 10—15 min durch ein Whatman-Filter Nr. 40. Man wäscht 5—6mal mit verd. Ammoniak, dann mit Wasser, säuert das Filtrat mit verd. Salpetersäure an und titriert mit 0,1 n KSCN-Lösung. — Man kann auch den Niederschlag in heißer verd. Salpetersäure lösen und nach dem Verkochen der nitrosen Gase ebenfalls mit Rhodanidlösung titrieren. Bei der Mikromethode führt man die Reaktion in einem 50 ml- oder 100 ml-Meßkolben durch. Nach 15 min verdünnt man zur Marke, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats mit 0,01—0,05 n Kaliumrhodanidlösung.

[1] Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **77**, 400—402 (1958). Hindu-Univ. Banaras (Indien). G. DENK

Zur colorimetrischen Bestimmung von HNO_2, $H_2N_2O_2$, NH_2OH und NH_4OH nebeneinander untersucht G. FERRARI[1] 4 aliquote Teile des Gemisches und bestimmt a) salpetrige Säure durch Diazoreaktion, b) salpetrige Säure + untersalpetrige Säure + Hydroxylamin durch Diazoreaktion, c) Ammoniak mit Neßler-Reagens nach Oxydation des Hydroxylamins, d) Hydroxylamin durch Vergleich der Färbungen, die mit Neßler-Reagens in der Originalprobe und einer Vergleichsprobe entstehen, die die gleiche Menge Ammoniak enthält. — *Ausführung. a)* Die erste Probe wird mit 1 ml 20%iger Natriumacetatlösung, 2 ml 0,5%iger Sulfanilsäurelösung in verd. Essigsäure (3 + 5) und 1 ml 0,3%iger Naphthylaminlösung in Essigsäure (6 + 20) versetzt, auf 50 ml verdünnt und die Färbung mit Grünfilter in 3 cm-Küvetten im Lange-Colorimeter gemessen. *b)* Die zweite aliquote Probe wird mit 1 ml Natriumacetatlösung, 1 ml Sulfanilsäurelösung, 1 ml 0,05 n Jodlösung, 0,05 n Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung und 1 ml Naphthylaminlösung versetzt, auf 50 ml verdünnt und die Absorption wie vorher gemessen. *c)* Eine andere aliquote Probe (mit 5—30 μg Ammoniakstickstoff) wird mit Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung, etwas Natronlauge zur Entfärbung, 10 ml Boratpufferlösung (25%ige Borsäurelösung, mit Natronlauge auf p_H 12 eingestellt) und 2 ml 5%iger Gummi arabicum-Lösung versetzt und auf 50 ml verdünnt. Man gibt 1 ml Neßler-Reagens dazu, schüttelt kräftig und mißt mit Blaufilter. *d)* Eine vierte Probe wird im Meßzylinder auf 50 ml verdünnt. In einen gleichen Zylinder gibt man die gleiche Menge Wasser, das die nach c bestimmte Ammoniakmenge enthält. Je 5 ml dieser Lösungen gibt man zu je 10 ml Boratpufferlösung und 2 ml Gummi arabicum-Lösung, versetzt mit je 1 ml Neßler-Reagens und schüttelt um. Man mißt mit Blaufilter und bestimmt den Gehalt an Hydroxylamin aus der Differenz der Absorptionswerte. — Alle Messungen werden gegen Standardproben ausgewertet. Man erhält schließlich die Gehalte an den einzelnen Substanzen: $a = HNO_2$, $b—(a+d) = H_2N_2O_2$, $c = NH_3$, $d = NH_2OH$.

[1] Ann. Chimica **48**, 322—326 (1958). Univ. Padua (Italien).

MARGOT ZIMMERMANN

Über die Bestimmung von Stickstoffdioxyd mit Hilfe eines mit Wasser getränkten Linde-Molekularsiebes berichten S. A. GREENE und H. PUST[1]. Das Stickstoffdioxyd reagiert mit Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die letzte

wird stark adsorbiert, die erste aber zerfällt zu Stickstoffoxyd, das infolge seines niederen Siedepunktes leicht bei 23° C eluierbar ist. Unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes zwischen Stickstoffdioxyd und Distickstofftetroxyd gelingt so über die Elution des Stickstoffoxyds eine Bestimmung des Dioxydes. — Es wird das Linde-Molekularsieb 5 A (20—40 mesh) in einer Säulenlänge von etwa 3 m (~ 6 mm äußerer ∅) verwendet. 2 ml Wasser werden in den Säulenanfang pipettiert. Das Helium strömt mit einer Geschwindigkeit von 60 ml/min. Das Retentionsvolumen von Sauerstoff beträgt unter diesen Bedingungen 180 ml, von Stickstoff 330 ml und von Stickstoffoxyd 480 ml.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1039—1040 (1958). Aerojet-General Corp., Azusa, Calif. (USA). D. Jentzsch

Über ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Nitrat und Nitrit berichten O. R. Gottlieb und M. Taveira Magalhães[1]. Das Nitrat wird in konz. schwefelsaurer Lösung mit Amidosulfonsäure ($NH_2 \cdot HSO_3$) umgesetzt, mit der Salpetersäure unter Bildung von N_2O reagiert. Die überschüssige Amidosulfonsäure wird mit Na-nitritlösung unter Verwendung von Kaliumjodid/Stärkelösung zurücktitriert. — *Ausführung.* 400—600 mg Nitration werden in 100 ml Wasser gelöst und 1 Tr. der Lösung wird mit Kaliumjodid-Stärkelösung sowie 10%iger Schwefelsäure versetzt und auf Nitrit geprüft. Beim Auftreten einer Blaufärbung werden 2 ml 0,08 m Amidosulfonsäurelösung mit 1 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt, mit der Probelösung unter Anwendung des KJ/Stärke-Indicators titriert und so die für die Bestimmung notwendige Menge Amidosulfonsäure nach $25{,}00 + 20{,}00/x$ ermittelt, wobei x die verbrauchte Zahl Milliliter Probelösung ist. — Jetzt werden zwei Gefäße mit 25,00 ml 0,08 m Amidosulfonsäure beschickt. (Bei Anwesenheit von Nitrit mit entsprechend mehr.) Zu jeder Lösung werden 0,5 ml 10%ige Schwefelsäure und langsam 10 ml der zu prüfenden Lösung gegeben. Nach 3 min Rühren wird die Lösung mit verdünnter Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisch gemacht und zur Trockne gedampft. Kurz vor dem völligen Festwerden des Rückstandes wird das Erwärmen abgebrochen. Eine der beiden Proben wird nach dem Abkühlen mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt, gemischt und nach Beendigung der Gasentwicklung mit Wasser auf etwa 80 ml verdünnt. Die zweite Probe wird zuerst mit etwa 80 ml Wasser aufgenommen und dann mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Der Überschuß an Amidosulfonsäure wird in beiden Proben mit 0,08 m Na-nitritlösung zurücktitriert. Die Na-nitritlösung muß langsam zugesetzt werden. Der Endpunkt wird mittels eines Tüpfeltestes mit KJ-Stärkelösung ermittelt und ist dann erreicht, wenn die schwache Blaufärbung 15 sec bestehen bleibt. Zur gleichzeitigen Bestimmung von Nitrit wird ein dritter Ansatz ohne Probelösung (Blindprobe) nach der gegebenen Vorschrift wie Probe 2 behandelt. Die Mengen an Nitrit und Nitrat werden aus den Differenzen errechnet. Der mittlere Fehler der Bestimmung liegt bei $\pm 0{,}6\%$. Vergleichsanalysen zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 995—997 (1958). Inst. Quím. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien). H. Zimmer

Phosphate. *Eine direkte volumetrische Bestimmung von Phosphaten* läßt sich nach M. Vancea und M. Voluşniuc[1] durch Fällung mit Bleiacetat in acetatgepufferter Lösung bei p_H 2—3 in Gegenwart von Dithizon durchführen. Wenn das gesamte Phosphat als $Pb_3(PO_4)_2$ ausgefällt ist, bildet sich das gefärbte Bleidithizonat, wodurch das Ende der Titration angezeigt wird. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung mit 2—3 ml Pufferlösung (6 ml Eisessig + 13,6 g Natriumacetat im Liter) und 1 ml Dithizonlösung (0,03 g in 100 ml $CHCl_3$) und titriert mit 0,05 n Bleiacetatlösung bis zum Auftreten des rosa gefärbten Bleidithizonats.

In einer anschließenden Mitteilung bringen M. Vancea und M. Voluşniuc[2] eine völlig analoge *volumetrische Bestimmungsmethode von Phosphaten durch Fällung mit Wismutnitrat.* — *Ausführung.* Man versetzt 10—15 ml der Probelösung mit 2 ml der oben angegebenen Pufferlösung und 1 ml der Dithizonlösung und titriert mit einer Wismutnitratlösung (50 mg Bi in 10 ml + 2% freie HNO_3). Wenn das gesamte Phosphat ausgefällt ist, bildet sich das gefärbte Wismutdithizonat.

Zur gravimetrischen Bestimmung von Phosphat fällen M. Vancea und M. Voluşniuc[3] bei p_H 2—3 mit einer Bleiacetatlösung und bringen den Niederschlag von $Pb_3(PO_4)_2$ nach dem Glühen zur Auswaage. — *Ausführung.* Man versetzt 20 ml der Probelösung mit 1—2 ml Pufferlösung (siehe oben) und fällt in der Hitze unter Rühren tropfenweise mit einer 0,05 n Bleiacetatlösung. Nach der Filtration wäscht man mit 0,3%iger Essigsäure und glüht bei 600—700° C (Faktor 0,1749).

[1] Studii Cercetări Chim. (Cluj) 8, 85—88 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Inst. de chimie al Academiei R.P.R.-Filiala Cluj (Rumänien). — [2] Studii Cercetări Chim. (Cluj) 8, 89—92 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.). — [3] Studii Cercetări Chim. (Cluj) 8, 93—96 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) G. Denk

Die Reaktionsbedingungen der photometrischen Phosphatbestimmung nach der Molybdänblaumethode mit Zinn(II)-chlorid als Reduktionsmittel werden von F. Kawamura und H. Namiki[1] eingehend untersucht. Die optimale Schwefelsäurekonzentration im Endvolumen beträgt 0,65 n, die von Ammoniummolybdat 0,15%. Die Konzentration von Zinn(II)-chlorid ist für die Farbentwicklung und Extinktion praktisch ohne Einfluß. Ferner ist besonders auf konstante Temperatur zu achten. Um 25° C ist der Fehler bei 1° Temperaturunterschied etwa 1%. Die Arbeit enthält in 8 Abbildungen die Einflüsse der Reaktionspartner und das Absorptionsspektrum des Molybdänblaus von 350—900 mμ (1,0 ppm PO_4^{3-}) unter den optimalen Bedingungen.

[1] Jap. Analyst 7, 238—242 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yokohama Univ. (Japan). H. Specker

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Arsen eignet sich nach B. Christau[1] die gelborange Färbung, die bei der Reduktion von Arsenverbindungen mit Hypophosphit auftritt. Die Reduktionswirkung wird durch $SnCl_2$ verstärkt, durch Jod wird die Reaktion katalysiert. Als Schutzkolloid wird die hochmolekulare Verbindung Polyvinylpyrrolidon (Polyvidon) zugegeben. — *Ausführung.* Bei Mengen von 20—100 μg As versetzt man die Probelösung mit 3 Tr. 0,1 n Jodlösung, 7 ml unterphosphoriger Säure, 0,2 ml $SnCl_2$-Lösung und 0,05 ml 10%iger Polyvidonlösung und verdünnt mit Wasser auf 10 ml. Die Lösung bleibt 60 min bei 50° C stehen; nach dem Abkühlen wird die Extinktion in einer 2 cm-Zelle bei 400 mμ gemessen. Mengen von 2,5—20 μg As mißt man in einer 5 cm-Zelle. — Zur *Darstellung der $SnCl_2$-Lösung* kocht man 20 g Zinn mit 60 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser 3 Std am Rückflußkühler, verdünnt nach dem Abkühlen auf 100 ml und filtriert vor dem Gebrauch.

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 26—38 (1958). Fac. Méd. Pharmac., Marseille (Frankreich). G. Denk

Die Extraktion von Antimonjodid mit Benzol untersuchte R. W. Ramette[1]. Eine wäßrige Lösung aus 10 ml 10^{-3} m Antimon(III)-lösung in 5 m Schwefelsäure, 5 ml 10 m Schwefelsäure, x ml 1 m KJ-Lösung und $(5-x)$ ml Wasser wurde 10 min mit 0,5—2 ml Benzol geschüttelt und zentrifugiert. Die Versuche brachten folgendes

Ergebnis: Die beste Extraktion wird bei einer Jodionenkonzentration von 0,01 m erzielt; zwischen 0,005 und 0,03 m gehen über 99% in die organische Phase, in diesem Bereich ist die Trennung also quantitativ, auch noch bei einem Verhältnis Benzol: H_2O = 1:30. Perchlorsäure verhält sich ähnlich der Schwefelsäure. Das Antimon geht als SbJ_3 in das Benzol und kann mit 0,1 m KNO_3-Lösung wieder aus der Benzolphase ausgeschüttelt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1158—1159 (1958). Carleton Coll., Northfield, Minn. (USA). G. Denk

Die Abtrennung des Vanadiums und Scandiums von Titan bzw. des Arsens von Germanium (und Gallium) aus im Cyclotron beschossenem Titan bzw. Germanium, bei dem radioaktive Isotope der genannten Elemente entstehen, führen U. Schindewolf und J. W. Irvine jr.[1] mittels *Anionenaustausches* durch. Hierbei sind große Mengen der Ausgangsmetalle von den Spuren der Isotopen zu trennen. Wegen der Bildung stabiler anionischer Komplexe bei Titan, Scandium, Germanium (und Gallium) in flußsaurer Lösung wird die Trennung in diesem Medium ausgeführt, wobei Vanadium(IV) und Arsen, da sie keine Fluorkomplexe bilden, vom Anionenaustauscher nicht gebunden werden. Dowex 1-X8 wird in die OH-Form gebracht und diese mit Flußsäure neutralisiert. Die Säule aus Polystyrol ist 25 cm lang, der Durchmesser beträgt 1,3 cm. Darin kann 1 g Ti bzw. 1 g Ge gebunden werden. Die Verteilungskoeffizienten von Titan, Scandium, Gallium und Germanium bei verschiedenen Konzentrationen der Flußsäure sind im Original mitgeteilt. — *Vorschriften. 1. Trennung Vanadium(IV)-Titan-Scandium.* Die bestrahlte Titanfolie wird in wenigen Millilitern konz. Flußsäure in einem temperaturbeständigen Reagensglas aus Polyäthylen im Dampfbade gelöst. Nach dem Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffperoxydlösung zu Oxydation des Vanadiums wird zur Trockne eingedampft. Durch die Lösung des Rückstandes in 0,5—2,5 m Flußsäure leitet man Schwefeldioxyd zur Reduktion des Vanadiums zur Oxydationsstufe 4 und gibt sie dann auf den Austauscher, den man mit der gleichen Flußsäure behandelt hat. Das Vanadium wird mit der 5—10fachen Menge des Säulenvolumens an Flußsäure gleicher Konzentration entfernt. Dann wird das Scandium mit 5 Säulenvolumina 15 m Flußsäure eluiert. Sollte das Scandium durch etwas Titan oder Vanadium verunreinigt sein, so wird es in einer kleineren Säule auf gleiche Weise gereinigt. — *2. Trennung Arsen-Germanium-Gallium.* Die bestrahlte Germaniumprobe wird in einigen Millilitern einer Mischung aus konz. Fluß- und Salpetersäure nötigenfalls in einem Dampfbade gelöst. Arsen(V) und überschüssige Salpetersäure werden durch Schwefeldioxyd reduziert. Die auf 0,25—2,5 m an Flußsäure verdünnte Lösung wird durch den wie zuvor behandelten Austauscher gegeben. Arsen wird durch 5 Säulenvolumina verd. Flußsäure aus der Säule herausgespült. Muß man diese Lösung eindampfen, so empfiehlt sich die Oxydation des Arsens durch Salpetersäure, obwohl Arsentrifluorid nicht flüchtig ist, solange noch Flüssigkeit vorhanden ist.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 906—908 (1958). Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA). R. Klement

Die quantitative Trennung von Niob und Tantal kann nach A. K. Majumdar und J. B. R. Chowdhury[1] durch *Fällung mit Kupferron* aus tartrathaltiger Lösung unter Verwendung von Sn^{2+} oder Sn^{4+} als Copräcipitant erfolgen. Dabei darf das Verhältnis von Niob zu Tantal 30:1 bis 1:30 betragen. Ist das Verhältnis Nb:Ta nur 1:1 bis 1:2, so läßt sich auch mit Magnesiamischung als Copräcipitant erfolgreich trennen. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung (sie soll etwa 5% Weinsäure enthalten) wird mit einigen Tropfen Zinn(II)- bzw. Zinn(IV)-chloridlösung versetzt

(man löst 5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 100 ml Salzsäure, 1:1; ein Teil der Lösung wird mit Chlor oxydiert), nach Zugabe von 1—2 Tr. 0,1%iger wäßriger Methylorangelösung mit 20%iger Ammoniumacetatlösung bis zur Gelbfärbung versetzt, mit Wasser auf 200 ml verdünnt, im Eisbad abgekühlt und unter ständigem Rühren tropfenweise mit einer frisch bereiteten 5%igen Kupferronlösung versetzt, bis keine weitere Fällung mehr zu beobachten ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und zum Oxyd verglüht. Man schmelzt den Glührückstand mit Natriumhydrogensulfat, löst die abgekühlte Schmelze in 100 ml 5%iger Weinsäure und entfernt aus der Lösung das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Im Filtrat wird dann das überschüssige H_2S verkocht und das Niob in der beschriebenen Weise mit Kupferron (jedoch ohne Zugabe von Zinnchlorid) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Nb_2O_5 ausgewogen. Zur Tantalbestimmung wird das Filtrat der ersten Kupferronfällung zur Trockne verdampft, der Eindampfrückstand zuerst mit rauchender Salpetersäure, dann mit einem Gemisch aus Perchlorsäure und Schwefelsäure behandelt, erneut eingedampft und mit Wasser verdünnt (die erhaltene Lösung soll etwa 10% Schwefelsäure enthalten). Anschließend wird das Tantal durch tropfenweise Zugabe von 5%iger Kupferronlösung gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und zu Ta_2O_5 verglüht. — Nach dem beschriebenen Verfahren läßt sich Niob bei Gegenwart von ÄDTA (5 g) und 1 g Weinsäure als Komplexbildner und 0,5 ml Sn(II)-chloridlösung von nahezu allen anderen Ionen (außer Uran, Beryllium, Titan und Phosphat) abtrennen. Als Beispiel ist die *Bestimmung von Niob in einem rostfreien Stahl* angegeben. Man löst 1 g der Stahlprobe in einigen Millilitern konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 200 ml, gibt 6—7 g ÄDTA, 0,5 ml Zinn(II)-chloridlösung und einige Milliliter Ammoniumacetatlösung zu, kühlt ab und versetzt tropfenweise mit Kupferronlösung. Der Niederschlag (er enthält neben Niob und Zinn auch noch Eisenverunreinigungen) wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, der Glührückstand mit Natriumhydrogensulfat geschmolzen, die Schmelze in Weinsäure gelöst. Man gibt zu der Lösung 5—6 g ÄDTA, stellt durch Zugabe von Ammoniumacetatlösung auf $p_H \sim 5$ ein, kühlt ab, versetzt zur Fällung von Niob und Zinn erneut mit Kupferronlösung und setzt dann die Analyse in der oben beschriebenen Weise fort.

Nach A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee[2] kann die *Trennung von Niob und Tantal auch durch Fällung mit N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin* erfolgen, wobei das Verhältnis von Niob zu Tantal zwischen 1:16 und 100:1 betragen darf. — *Arbeitsweise.* Die tartrathaltige Probelösung wird mit 20%iger Ammoniumacetatlösung auf p_H 3,6—6,5 eingestellt (bei Gegenwart größerer Mengen Tantal soll die Niobfällung möglichst bei p_H 6,0 durchgeführt werden), mit Wasser auf 350 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt und unter ständigem Rühren tropfenweise mit 10%iger alkoholischer N-Benzoyl-N-phenylhydroxylaminlösung versetzt, bis eine weiße Trübung zu beobachten ist. Man läßt das Reaktionsgemisch unter gelegentlichem Rühren noch etwa 45 min auf kochendem Wasserbad stehen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit 0,1%iger wäßriger Reagenslösung ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Nb_2O_5 ausgewogen. Im Filtrat der Niobfällung kann das Tantal durch Zugabe von verd. Schwefelsäure ausgefällt werden. Unterhalb p_H 1,5 ist die Fällung vollständig. Man läßt den Niederschlag ebenfalls 45 min auf kochendem Wasserbad absitzen. Es wird dann abfiltriert, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. — Ist das Verhältnis von Niob zu Tantal ungünstiger als 1:16, muß eine zweite Niobfällung durchgeführt werden, um eine quantitative Trennung zu erzielen. Bei Gegenwart von ÄDTA läßt sich Niob unter den angegebenen Reaktionsbedingungen von fast allen anderen Ionen (außer Zirkonium,

Titan, Molybdat und Vanadat) abtrennen. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 18—22 (1958). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 23—26 (1958). K. MACHNER

Sulfat. Nach C. J. VAN NIEUWENBURG und B. F. E. VAN BEVERVOORDE[1] lassen sich 2 -20 mg Sulfat *heterometrisch* mit 0,02 m Bariumnitratlösung in einer Mischung aus 2 Teilen Wasser, 1 Teil Äthanol und 1 Teil n-Butanol bestimmen. Während der Titration muß die Lösung kräftig gerührt werden, dann kann der Zusatz von Schutzkolloiden unterbleiben. Calcium, Aluminium und Eisen(III) stören die Titration, können aber vor der Titration im Gefäß gefällt werden, und zwar Calcium mit der äquivalenten Menge Ammoniumoxalatlösung, Aluminium und Eisen mit äquivalenten Mengen Ammoniumphosphatlösung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 32—38 (1958). Techn. Univ., Delft (Niederlande). KLAUS BRODERSEN

Die konduktometrische Titration von Sulfationen untersucht G. B. PASOVSKAJA[1]. Bei der üblichen Titration der Sulfationen mit Bariumchloridlösung ist eine langsame Abnahme der Leitfähigkeit nach jeder Reagenszugabe zu beobachten, die Verf. auf die langsame Kristallisation des ausgefallenen Niederschlages und die Adsorption von Ionen aus der Lösung an der Oberfläche des Niederschlages zurückführt. Um diese Einflüsse auszuschalten, empfiehlt Verf. die Zugabe von festem Bariumsulfat als Kristallisationskeim und Zusatz von Methylviolett, da dieses bevorzugt adsorbiert wird. Es ergibt sich folgende *Arbeitsvorschrift. 1. Einstellen der Natriumsulfatlösung.* In das Titriergefäß werden 50 ml dest. Wasser und danach 150 mg trockenes, pulverförmiges Bariumsulfat sowie 0,5 ml gesätt. Methylviolettlösung gegeben. Nach gutem Vermischen gibt man aus einer Mikropipette 0,5 ml eingestellte Bariumchloridlösung hinzu, füllt mit dest. Wasser auf 100 ml auf und titriert konduktometrisch aus einer Mikrobürette mit Natriumsulfatlösung. *2. Bestimmung des Sulfatgehaltes in Wasser.* 50 ml des zu untersuchenden Wassers werden in das Meßgefäß gegeben, mit Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert, und mit 150 mg trockenem pulverförmigem Bariumsulfat, sowie 0,5 ml gesätt. Methylviolettlösung und 0,5 ml der eingestellten Bariumchloridlösung versetzt. Nach Auffüllen auf 100 ml wird konduktometrisch mit der eingestellten Natriumsulfatlösung titriert. — Die mitgeteilten Analysenwerte zeigen einen Fehler von durchweg weniger als 1% bei Sulfatmengen von 20—60 mg/l in Anwesenheit eines 100fachen Überschusses von KNO_3, KCl, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$, $MgCl_2$ $FeCl_3$, $NaHCO_3$ und Na_2CO_3. 100facher Überschuß von Aluminiumchlorid oder Natriumsilicat ergibt etwas größere Abweichungen (bis 2,3%). Als untere Erfassungsgrenze werden 12 mg/l angegeben.

[1] Laborat. Delo **4**, H. 3, 30—33 (1958) [Russisch]. Turkmen. Med. Inst. Aschchabad (UdSSR). H. WUNDERLICH

Die Trennung von Tellurit und Tellurat durch Ionenaustausch zum Zwecke des Studiums der Oxydationsstufe von radioaktivem Tellur, das durch Kernreaktionen erzeugt worden ist, beschreiben K. KIMURA, N. IKEDA und M. INARIDA[1]. Aus einer 3—12 n salzsauren Lösung wird Tellurit an Amberlite IRA 400 (Cl-Form, 80 bis 120 mesh, 5×1,2 cm) quantitativ gebunden, während Tellurat vollständig durchläuft. Die Trennung ist auch bei kleinen Mengen quantitativ.

[1] Jap. Analyst. **7**, 174—176 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Tokyo (Japan). R. KLEMENT

Chrom. *Ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung geringer Chrommengen* beschreiben J. A. Dean und M. L. Beverly[1]. Chrom(VI)-salze lassen sich aus 1 n salzsaurer Lösung mit 4-Methyl-2-Pentanon extrahieren. In der nichtwäßrigen Phase läßt sich Chrom(VI) mit der bekannten Farbreaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid bestimmen. Durch die Extraktion werden die Störungen durch Fe^{III} und Vanadium(V) eliminiert. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe mit 0,03 bis 0,5 mg Chrom wird mit 30 ml Wasser und 10 ml 15 m Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Lösung gekocht. Es werden 2 ml 85%ige Phosphosäure zugesetzt, und das Volumen wird auf etwa 40 ml gebracht. Nach dem Zusatz von 1—2 ml 0,1 n Silbernitratlösung werden 2 g Kaliumperoxydisulfat in kleinen Portionen zugesetzt, die Lösung wird 15 min bis zum Kochpunkt erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 250 ml verdünnt. Je nach Chromgehalt werden 5—15 ml Lösung entnommen, auf 18 ml mit Wasser verdünnt und mit 2 ml 10 m Phosphorsäure und genau 10 ml 4-Methyl-2-pentanon versetzt. Das Gemisch wird 5 min im Eisbad gekühlt; man gibt dann 2 ml 10 n Salzsäure zu, extrahiert etwa 1 min und verwirft die wäßrige Phase. Enthält diese mehr als 8 mg Eisen, so wird noch einmal mit 20 ml 1 n Salzsäure ausgewaschen. Genau 5,00 ml des organischen Extraktes werden mit 1,00 ml 0.25%iger 1,5-Diphenylcarbazidlösung in 4-Methyl-2-pentanon versetzt, gemischt und nach 15 min die Absorption bei 540 mμ gegen einen Reagentienblindansatz innerhalb von 10 min bestimmt. Der Cr-Gehalt wird einer Eichkurve entnommen. Beleganalysen zeigen, daß das Verfahren genaue Werte liefert. Die Störung des Verfahrens durch andere Metalle ist gering. Der aliquote Teil der Lösung soll nicht mehr als 0,5 mg Vanadium(V) und je 50 μg Hg^{II}, Mo^{VI} und Sn^{IV} enthalten. Diese Werte sind durch Waschen des Extraktes mit 20 ml 1 n Salzsäure leicht zu erreichen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 977—979 (1958). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

H. Zimmer

Um kleine Mengen (0,5 ppm) Chrom(III) neben größeren Mengen (300 ppm) Chromat zu bestimmen, trennen R. W. Cline, R. E. Simmons und W. R. Rossmassler[1] das Chrom(III) durch doppelte Fällung mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumnitrat als Sammler ab. Nach dem Auflösen des Niederschlags in Schwefelsäure wird ein Teil der Lösung mit Bromwasser oxydiert, das überschüssige Brom mit Phenol zerstört und das gebildete Chromat colorimetrisch mit Diphenylcarbazid bestimmt, wobei der nicht oxydierte Anteil als Vergleichslösung dient. — *Ausführung.* 10 ml der Probelösung versetzt man mit 1 ml 1%iger Aluminiumnitratlösung, fällt mit Ammoniak, zentrifugiert und wäscht mit 1 ml Wasser. Den Niederschlag löst man in 4 Tr. Schwefelsäure, verdünnt auf 10 ml und wiederholt Fällung und Auflösung. Dann verdünnt man auf 25 ml, oxydiert 10 ml davon mit 30 Tr. Bromwasser und läßt 10 n Natronlauge zutropfen, bis die Lösung schwach gelb ist und dann noch weitere 5 Tr. Wenn notwendig, setzt man weiteres Bromwasser zu. Man erhitzt 15 min auf 90—95° C, gibt Schwefelsäure (1:5) hinzu, bis die Bromfärbung wieder erscheint und noch 2 Tr. Überschuß, kocht und fügt nach dem Abkühlen 4 Tr. Schwefelsäure (1:5) und 1 Tr. Phenol hinzu. Zu dieser Lösung und zu einem nicht oxydierten aliquoten Teil gibt man 1 ml Reagenslösung (0,15 g Diphenylcarbazid in 25 ml Aceton, mit Wasser auf 50 ml gebracht), verdünnt auf 25 ml und mißt die Extinktion beider Lösungen bei 540 mμ in einer 5 cm-Zelle bei einer Spaltbreite von 0,03 mm gegen Wasser als Vergleichslösung. Die Differenz der beiden Messungen entspricht dem Gehalt an Chrom(III).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1117—1118 (1958). Union Carbide Nuclear Co., Paducah, Ky. (USA).

G. Denk

Zur Trennung des Molybdäns von Eisen, Aluminium und Calcium an einem Anionenaustauscher füllen Ju. V. Moračevskij und M. N. Gordejeva[1] 10 g des mit 1 n Salzsäure und 0,5 n Natronlauge gereinigten Austauschers (PE-9) in eine Säule von 30 cm Höhe und 1,5 cm ⌀ und überführen hier mit Salpetersäure bzw. Salzsäure in die Nitrat- bzw. Chloridform. Man läßt dann die 50—100 mg Mo neben bis zu 100 mg Fe und bis zu 50 mg Al und Ca enthaltende Lösung, deren Säurekonzentration maximal 1 n HNO_3 oder 2 Vol-% HCl betragen soll, mit der Geschwindigkeit 1 ml/min durch die Säule fließen. Nach dem Auswaschen mit 150—200 ml Wasser enthält das Filtrat 2—3% des angewandten Molybdäns und fast sämtliches Fe, Al und Ca. Die auf der Säule adsorbierten 97—98% des Molybdäns werden mit etwa 500—600 ml 5%iger Natronlauge eluiert. 0,5 g SO_4^{2-} und bis zu 0,04 g Cl^- beeinträchtigen die Trennung nicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1066—1067 (1957) [Russisch]. Univ. Leningrad.
W. Böhm

Fluorid. *Zur Bestimmung kleinster Fluoridmengen in verdünnten wäßrigen Lösungen*, die nach Aufbereitung der zu untersuchenden Proben erhalten werden, empfiehlt H. M. Nielsen[1] eine Methode, bei der das Fluorid an einer Austauschersäule angereichert und von allen störenden Ionen abgetrennt wird, um anschließend im Eluat nach einer Modifikation der von S. Megregian[2] angegebenen Methode photometrisch bestimmt zu werden. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung wird mit einer Fließgeschwindigkeit von 6—12 Tr./min durch eine Austauschersäule filtriert (Länge etwa 30 cm, innerer ⌀ 9 mm), die bis zu einer Höhe von 2,5 cm mit Dowex 1-X8 (200—400 mesh, Acetat-Form) bepackt ist. Man eluiert nacheinander mit je 10 ml 0,1, 0,2 und 0,3 m Natriumacetatlösung bei einer Fließgeschwindigkeit von 6—8 Tr./min. Die einzelnen Fraktionen werden getrennt aufgefangen. Aliquote Teile (5 ml) der erhaltenen Fraktionen (falls die Probe nicht mehr als 6—8 μg Fluorid enthält, braucht nur die 2. Fraktion untersucht zu werden) werden mit je 0,5 ml der Reagenslösungen A und B versetzt. [A: 1,000 g Eriochromcyanin R + dest. Wasser auf 1 Liter. B: 0,175 g Zirkonylnitratdihydrat + 500 ml dest. Wasser + 500 ml konz. Salzsäure (D 1,19).] Man mischt gut durch, läßt mindestens 10 min stehen und mißt dann die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 527,5 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Zum Vergleich dient eine Lösung, die aus 105 ml dest. Wasser, 10 ml der Reagenslösung A und 5 ml konz. Salzsäure angesetzt wird. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Das beschriebene Verfahren eignet sich für Fluoridmengen von 1—10 μg. Der Fehler der Methode ist mit $\pm$ 5% angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1009—1011 (1958). State Univ. Logan, Utah (USA). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1161 (1954); vgl. diese Z. **154**, 284 (1957). K. Machner

Nach Versuchen von W. W. Brandt und A. A. Duswalt jr.[1] läßt sich Fluorid in 0,01—0,09 m Lösung mit 0,2 m Calciumchloridlösung und in 0,04—1,0 m Lösung mit Thoriumnitratlösung *heterometrisch* auf $\pm$ 2% genau titrieren. 0,4 mg Fluoridionen in 2 ml Lösung können auf $\pm$ 4% genau bestimmt werden. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt nur 10 min. Man rührt die Lösung während der Zugabe der Maßlösung und titriert bis zum Erreichen des Maximums der optischen Dichte. Der Endpunkt der Titration wird graphisch ermittelt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1120—1122 (1958). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).
Klaus Brodersen

Spuren Fluorid lassen sich nach W. E. Harris[1] an der rotierenden Palladiumelektrode amperometrisch mit Thoriumperchloratlösung und Eisen(III)-chlorid bestimmen. — *Arbeitsvorschrift.* 100 ml der neutralen Fluoridlösung werden mit 5 ml

Pufferlösung versetzt, die 19 g Monochloressigsäure, 2,7 g Natriumhydroxyd, 10 g Kaliumsulfat, 80 g Kaliumbromid und 20 g Aerosol 1 B (dibutylsulfobernsteinsaures Natrium, American Cyanamid Co.) im Liter enthält (jede Substanz für sich gelöst), wodurch der p_H-Wert 2,8 eingestellt wird. Dann werden 4 ml Eisen(III)-chloridlösung (25 ml 0,01 m in 0,001 m Salzsäure, auf einem Liter verdünnt) zugesetzt. Titriert wird mit 0,001 m Thoriumperchloratlösung (hergestellt aus Thoriumnitrat durch Fällen als Oxalat, Verglühen zum Oxyd und Lösen in Überchlorsäure) bei + 0,2 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Als Spannungsquelle wird ein Element verwendet, dessen anodischer Pol ein an Kaliumsulfat gesätt. Quecksilber(I)-sulfat-Halbelement ist, das über eine Kaliumnitratbrücke gegen eine Phosphatelektrode geschaltet ist (je 4 g Kaliumdihydrogenphosphat und Dikaliumhydrogenphosphat, sowie 5 g Kaliumnitrat in 50 ml, Quecksilber(I)-phosphat als Bodenkörper). Beobachtet wird der Anstieg des Eisen-Diffusionsstroms infolge Umwandlung des Eisenfluoridkomplexes in den stabileren mit Thorium. Die Palladiumelektrode spricht weniger auf Verunreinigungen an als die Platinelektrode, der hohe Kaliumbromidgehalt begünstigt einen geringen Grundstrom, der Kaliumsulfatzusatz vermeidet Störungen durch geringe Phosphatgehalte, der Aerosolzusatz gewährleistet gleichmäßige Aktivität der Palladiumelektrode. 200 μg Fluorid in 100 ml lassen sich auf 1,8% genau bestimmen. Der Fehler steigt auf 20% bei Gehalten von 30 μg in 100 ml. Mäßige Mengen Chlorid, Nitrat, Perchlorat, Borat, Ca oder Mg beeinflussen die Bestimmung nicht. Bei Anwesenheit von Al oder mehr als 1 mg Phosphat ist kein Äquivalenzpunkt (F : Th = 1,5) mehr feststellbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1000—1003 (1958). Univ. Edmonton, Alb. (Canada). K. Cruse

Chlorid. Von J. H. Cannon[1] wird eine *automatisch arbeitende Titrationsvorrichtung zur potentiometrischen Schnellbestimmung von Chloridmikrogehalten* mit 0,01 n Silbernitratlösung beschrieben. Titriert wird an der Ag-Elektrode in einer 1 ml-Platinschale gegen eine Ag/AgCl-Elektrode, gerührt wird mit einem vibrierenden Platindraht (dynam. Lautsprecher), als Bürette dient ein horizontales Capillarrohr (0,45 mm) mit Luftblase als Indicator für das ausgeflossene Volumen, die Strömungsgeschwindigkeit wird durch das Vorrats-Niveaugefäß nach Bedarf eingestellt. Der Zufluß wird bei Erreichen des im Vorversuch bestimmten Äquivalenzpotentials automatisch gestoppt, indem ein durch das Potential über einen Vorverstärker gesteuerter Motor den Zulaufhahn schließt und bei Beginn der Titration auch öffnet. Die Anordnung ist auf Arbeiten von K. Schwartz[2] sowie H. V. Malmstadt und E. R. Fett[3] aufgebaut und ermöglicht es, 10 μg Chlor als Chlorid in schwefelsaurer Lösung auf $\pm$ 0,2—0,3 μg, im Mittel auf $\pm$ 2,3% genau zu titrieren.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 428—431 (1958). Food a. Drug Admin., St. Louis, Mo. (USA). — [2] Mikrochemie **13**, 6 (1933); vgl. diese Z. **96**, 359 (1934). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 1348 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955). K. Cruse

Eisen. *Den Einfluß anderer Elemente auf die colorimetrische Bestimmung des Eisens mit α,α′-Dipyridyl* untersucht M. Grat-Cabanac[1], nachdem sie in einer früheren Arbeit festgestellt hatte, daß Zink störend wirkt[2]. Verf. findet, daß auch Co^{2+}, Ni^{2+} und Mn^{2+} stören, daß die Methode aber anwendbar ist, wenn das Molverhältnis Me^{2+}:Fe^{2+} die Zahlen 15 für Co, 22 für Ni und 80 für Mn nicht überschreitet. Für die Chloride, Sulfate und Acetate dieser Metalle wurden die gleichen Werte gefunden. Die Eigenfärbung der 3 Kationen stört innerhalb dieses Bereiches nicht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 108 (1958). Fac. Sci. Toulouse (Frankreich). — [2] Grat-Cabanac, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 348 (1957); vgl. diese Z. **162**, 157 (1958). G. Denk

Die Trennung von Eisen(III) und Aluminium durch Anionenaustausch aus salzsaurer Lösung hat nach L. D. C. Bok und V. C. O. Schuler[1] Vorteile gegenüber der Trennung mit Thiocyanat[2]. Das hier geschilderte Verfahren geht zurück auf die Erfahrungen von K. A. Kraus und G. E. Moore[3]. In üblichen Säulen vom Durchmesser 1,5 cm und der Länge 28 cm wird Amberlite IRA-400 so lange abwechselnd mit je 100 ml 1 n bzw. konz. Salzsäure behandelt, bis der Austauscher eisenfrei ist (Tüpfelprobe mit Thiocyanat). Das dreiwertige Eisen wird quantitativ vom Austauscher gebunden, wenn die Konzentration an Salzsäure größer als 5 n ist. Aluminium läuft unter diesen Bedingungen vollständig hindurch. Anwesendes Titan folgt dem Aluminium, so daß es notwendig wird, das Titan nach der Behandlung der Probelösung mit dem Austauscher auf chemischem Wege vor der Aluminiumbestimmung mit Kupferron abzutrennen. — *Arbeitsvorschriften. Bestimmung von Aluminium in Zement.* 250 mg werden mit 10 ml Wasser befeuchtet und nach Zusatz von 5 ml konz. Salzsäure unter Umrühren vollständig gelöst. Die Kieselsäure wird abgeschieden und der Rückstand mit 5 ml konz. Salzsäure und danach mit 20 ml zugefügtem Wasser erwärmt. Man filtriert sofort, wäscht mit verd. Salzsäure, erhitzt das Filtrat zum Sieden, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylrot, kocht 1 min lang auf und filtriert den Niederschlag ab, der mit 5%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen wird. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, und Fällung und Filtrieren werden wiederholt, um Calcium und Magnesium abzutrennen. Nun wird der Niederschlag in sehr wenig Salzsäure gelöst. Man dampft zur Trockne, löst den Rückstand in 25 ml konz. Salzsäure und gibt diese Lösung auf die zuvor mit konz. Salzsäure behandelte Austauschersäule. Man wäscht 10mal mit je 10 ml konz. Salzsäure nach, dampft Durchlauf und Waschlösungen auf 25 ml ein und bestimmt das Aluminium als Phosphat. — *Bestimmung von Aluminium in Ammoniumdiuranat-„cake“.* 2 g der trockenen Probe werden in möglichst wenig Salpetersäure gelöst. Nach Zusatz von 10 ml konz. Salzsäure wird die Lösung zur Trockene gedampft und 1 Std bei 110° C gehalten, um etwa vorhandene Kieselsäure abzuscheiden. Der Rückstand wird mit 100 ml 10%iger Salzsäure aufgenommen und erhitzt. Kieselsäure wird abfiltriert und mit heißer 5%iger Salzsäure gewaschen. Das nahezu zum Sieden erhitzte Filtrat wird mit Ammoniak bis zum ersten Auftreten eines Niederschlages versetzt. Nun werden Ammoniumcarbonat und Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung gerade alkalisch gegen Lackmus ist. Dann wird 1 min lang aufgekocht und filtriert. Der Niederschlag, der Aluminium und Eisen enthält, wird in Salzsäure gelöst und umgefällt. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, dampft mit wenig Salpetersäure zu Trockne ein, nimmt in 25 ml konz. Salzsäure auf und filtriert wie oben durch die Austauschersäule. Die durch Eindampfen konzentrierte, das Aluminium enthaltende Lösung wird auf 300 ml verdünnt. Man prüft mit Wasserstoffperoxyd auf Titan und kann bei dessen Abwesenheit das Aluminium als Phosphat bestimmen. Bei Anwesenheit von Titan wird dieses in bekannter Weise durch Kupferron abgetrennt. Das Eisen wird mit n Salzsäure eluiert und darin bestimmt.

[1] J. South African chem. Inst. **11**, 1—8 (1958). Univ. Bloemfontein, Oranje-Freistaat u. Anglo American Corp. of South Africa, Johannesburg (South Africa). — [2] Teicher, H., u. L. Gordon: Analyt. Chemistry **23**, 930 (1951); vgl. diese Z. **136**, 361 (1952). — [3] J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1950); **75**, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955). R. Klement

Kobalt. Th. I. Pirtea und E. Antonescu[1] beschreiben eine Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Kobalt in Form der Verbindung $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$, die als kristalliner unlöslicher Niederschlag ausfällt, wenn man die zu bestimmenden Co^{2+}-Ionen in $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ umwandelt und dann mit

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung versetzt. Das Verfahren gibt wegen des günstigen Umrechnungsfaktors (0,1189) sehr genaue Resultate. Es ist zur Trennung des Kobalts von den 10—20fachen Mengen Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn^{II}, Zn, Cu^{II}, Pb^{II}, Hg^{II} und Cd geeignet. K^+ und NH_4^+ stören infolge Bildung der schwer löslichen Hexanitritokobaltiate. — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende neutrale oder schwach saure Kobaltlösung (die etwa 0,01—0,03 g Co enthält) mit 0,5 g Natriumnitrit und 0,3—0,4 ml Eisessig und läßt zur Oxydation 5 min stehen. Hierauf fügt man noch einen Überschuß von 0,7 g $NaNO_2$ zu, rührt nun bis zum Aufhören der Stickoxydentwicklung und läßt tropfenweise unter Rühren eine gesättigte Lösung von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ zufließen (das Reagens ist leicht nach Biltz[2] herzustellen). Der augenblicklich entstehende gelbe kristalline Niederschlag, der sich rasch absetzt, wird in einen Filtertiegel A_2 filtriert. Man dekantiert 2—3mal mit einer 0,1%igen Lösung von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, wäscht zunächst mit einem Lösungsgemisch von 4 ml Äthanol, 3 ml Wasser und 1—2 Tr. gesätt. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung, dann mit 1—2 ml absol. Äthanol, schließlich mit 6—8 ml Äther, trocknet im Vakuumexsiccator und wägt als $[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NO_2)_6]$.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **8**, 591—594 (1957) [Rumänisch]. (Mit russ., dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) — [2] Biltz, W.: Z. anorg. Chem. **83**, 177 (1913).

A. Kurtenacker

Zur colorimetrischen Bestimmung von Kobalt extrahieren W. van den Bossche und J. Hoste[1] die Probelösung bei p_H 4—7 mit einem Gemisch aus Isoamylalkohol und *Isonitrosodimethyldihydroresorcin (Isonitrosodimedon)* und messen die Extinktion der Lösung bei 374 mμ. Die Vollständigkeit der Extraktion wird durch Versuche mit dem radioaktiven Isotop ^{60}Co überprüft. Mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 19,680 ist das Reagens empfindlicher als das viel verwendete Nitroso-R-Salz. 0,5 μg Co/ml können noch ermittelt werden; Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} und Ni^{2+} stören. — *Ausführung.* In 25 ml Probelösung mit 0,5—3 μg Co/ml stellt man mit einem Phosphatpuffer p_H 4—7 ein, extrahiert einmal mit 10 ml und zweimal mit je 5 ml Isoamylalkohol, der 0,025% Isonitrosodimedon enthält, und verdünnt die organische Phase im Meßkolben auf 25 ml. Die Extinktion des Farbkomplexes, der mindestens 3 Std beständig ist, wird mit einem Beckman DU-Spektrophotometer in einer 1 cm-Quarzzelle bei 374 mμ gegen eine Vergleichslösung der Reagentien gemessen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 564—568 (1958). Univ. Gent (Belgien).

G. Denk

Nickel. A. D. Šunko[1] führt den *Nachweis von Nickel in Gegenwart von Kobalt, Kupfer und anderen Elementen* nach folgender *Arbeitsvorschrift* aus. Zu 8—9 Tr. der zu untersuchenden Lösung wird die 7—8fache Menge bei Raumtemperatur gesättigter Ammoniumcarbonatlösung und 0,5 ml einer Suspension von 2 g Dimethylglyoxim in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben und energisch geschüttelt. In Gegenwart von Nickel färbt sich die CCl_4-Schicht rot, worauf sich ein Niederschlag der gleichen Farbe bildet. Der Nickelnachweis gelingt noch bei einem Verhältnis von Ni:Co:Cu = 1:500:1000. Die bestimmbare Mindestmenge ist 1,8 μg Ni. Die Grenzverdünnung beträgt 1:200000. Der günstigste p_H-Wert ist 8—9.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 569 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. sowjet. Handel Charkov (UdSSR).

E. Förster

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Nickel benutzen L. D. Brake, W. M. McNabb und J. F. Hazel[1] die Absorption des Nickel-Äthylendiamintetraacetatkomplexes bei 1000 mμ. Der Nickelkomplex hat drei Absorptionsmaxima; das Maximum im nahen Infrarot bei 1000 mμ ist für eine analytische

Bestimmung des Nickels besonders geeignet, da die Mehrzahl der anderen ÄDTA-Komplexe hier nicht absorbiert. — Zur *Ausführung der Bestimmung* gibt man zu 5—10 ml der Lösung, die 2—20 mg Nickel enthalten soll, 40 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz) und 10 ml 50%ige Natriumacetatlösung. Man stellt mit gesätt. Natronlauge auf p_H 4,0 ein, überführt in einen 100 ml-Meßkolben, füllt bis zur Marke auf und mißt die Absorption bei 1000 mμ in 5 cm-Küvetten gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe. Von den Kationen stören Al (bis 150 mg), Th^{IV} (125 mg), Be, Ca, Cd, Cr^{III}, Hg^{II}, Mn^{II}, Pb, Sr und Zn (100 mg), Fe^{III} (20 mg) unter den angegebenen Verhältnissen nicht. Die störenden Elemente Kupfer, Kobalt und größere Mengen Eisen(III) können mit dem Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 in 8 n Salzsäure entfernt werden. Kobalt allein kann auch in bekannter Weise mit Nitroso-R-Salz maskiert werden[2]. Cer(IV), Wismut, Silber, Barium, Magnesium und Vanadium(IV) dürfen nicht vorhanden sein. Die mitgeteilten Ergebnisse sind befriedigend. Die Messungen wurden mit dem Spektralphotometer Beckman, Modell B, durchgeführt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 39—42 (1958). Univ. Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Brake, L. D., W. M. McNabb and J. F. Hazel: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 314 (1957); vgl. diese Z. **162**, 131 (1958). H. Specker

Platinmetalle. *In einer kritischen Bewertung der colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Platinmetalle* berücksichtigen F. E. Beamish und W. A. E. McBryde[1] in Fortsetzung einer früheren Überprüfung[2] die von Mai 1953 bis März 1957 erschienenen Arbeiten. Jede Methode wird auf optimalen Konzentrationsbereich, Selektivität und praktische Anwendbarkeit überprüft. Das Original enthält 45 Literaturzitate.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 551—564 (1958). Univ. Toronto, Ontario (Kanada). — [2] Beamish, F. E., u. W. A. E. McBryde: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 349 (1953); vgl. diese Z. **145**, 299 (1955). H. Garschagen

Die Verteilung von Chlorokomplexen einiger Platinmetalle zwischen Tributylphosphat und wäßriger Salzsäure haben E. W. Berg und W. L. Senn jr.[1] untersucht und festgestellt, daß sich Pt/Pd- und Pt/Rh-Mischungen trennen lassen. — Zur Trennung einer *Platin-Palladiummischung* dampft man die Probelösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nimmt den Lösungsrückstand in mit Kochsalz und Tributylphosphat gesättigter 3 m Salzsäure auf und erhitzt 10 min auf dem Dampfbad. Die abgekühlte Lösung wird in das erste Gefäß einer Craig-Verteilungsapparatur gegeben. Die anderen Gefäße der Apparatur werden mit 3 m Salzsäure, die an Kochsalz und Tributylphosphat gesättigt ist, gefüllt. Zur Probelösung im ersten Gefäß setzt man nun 18 ml Tributylphosphat zu und macht 20 Umdrehungen. Nach der Phasentrennung wird der Extrakt in das zweite Gefäß übergeführt und das erste Gefäß wiederum mit 18 ml Tributylphosphat beschickt. Die Extraktion wird in dieser Weise nach Craig bis zum 17. Gefäß weitergeführt. Jeder Extrakt wird dann mit 15 ml 25%iger Salpetersäure, die mit Natriumnitrat gesättigt ist, von den Edelmetallen befreit. Von 13,38 mg Platin konnten in den Gefäßen 11—17 insgesamt 12,98 mg wiedergefunden werden. Von 10 mg Palladium, die eingesetzt waren, konnten 9,3 mg in den Gefäßen 3—10 gewonnen werden. — Zur *Platin-Rhodiumtrennung* verfährt man wie oben, füllt jedoch an Stelle der 18 ml Tributylphosphat jeweils 24 ml (gesättigt mit 3 m Salzsäure) ein, geht nur bis zum 6. Gefäß mit der Extraktion vor und erhält das Rhodium (7,4 mg) quantitativ in den ersten beiden Gefäßen, während das Platin zu etwa 96% in den Gefäßen 3—6 erhalten wird. — Rhodium-Iridium-Mischungen lassen sich auf diese Weise nicht trennen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 12—17 (1958). State Univ., Baton Rouge, La. (USA). Klaus Brodersen

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Nachweis entschwefelter Traubensäfte. Aus dem Ausland eingeführte Naturmoste (Traubensäfte) sind mitunter stummgeschwefelt und dann entschwefelt. Nach Untersuchungen von J. Koch und H. Schwahn[1] werden die löslichen Traubenproteine bei der Stummschwefelung nicht verändert, bei der Entschwefelung dagegen völlig denaturiert. Die entschwefelten Erzeugnisse unterscheiden sich daher von echten Naturmosten durch die völlige Proteinfreiheit. Auch Bentonitbehandlung entfernt die löslichen Traubenproteine, so daß eine Entschwefelung vorgetäuscht werden kann.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 521—522 (1958). Lehr- u. Forsch.-Anst. f. Wein-, Obst- und Gartenbau, Geisenheim (Rheingau). B. Rossmann

Das Verfahren zur Unterscheidung naturreiner und gezuckerter Weine nach H. Rebelein[1] wird von H. Rentschler und H. Tanner[2] zur Nachprüfung und Aufnahme in das Schweizerische Lebensmittelbuch empfohlen.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 403 (1957); vgl. diese Z. **160**, 382 (1958). — [2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 10—14 (1958). Eidgen. Versuchsanst. Wädenswil (Schweiz). B. Rossmann

Zur Bestimmung von sek. Butanol und Isopropanol in vergorenen Flüssigkeiten, besonders in Wein verfährt man nach L. Genevois und M. Lafon[1] wie folgt: Von einem Destillat aus 50 ml Wein werden 20 ml aufgefangen und in einen mit Glasstopfen versehenen Kolben gegeben, der 250 ml einer Lösung von 100 g Dichromat in 1 l 6—7 n Schwefelsäure enthält. Nach 2stündiger Oxydation gibt man Mohrsches Salz zur Entfernung des Überschusses an Dichromat zu. Von dieser Lösung werden 75 ml abdestilliert und mit 5 ml 10—12 n Schwefelsäure und 10 ml 2 n Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach 45 min sind etwa vorhandene Spuren von Acetaldehyd zerstört. Der Überschuß an Permanganat wird mit gesättigter Mohrscher Salzlösung vernichtet. Dann werden 40 ml überdestilliert und mit 5 n, anschließend mit 0,1 n Natronlauge mittels p_H-Meters genau neutralisiert. Nach erneuter Destillation werden 10 ml aufgefangen. Zu 5 ml werden 5 ml 5 n Natronlauge und 20 ml 0,01 n Jodlösung zugegeben. Gleichzeitig wird ein Blindversuch angesetzt. Nach 20 min wird mit 5 ml 6—7 n Schwefelsäure angesäuert und der Überschuß an Jod titriert. 1 μMol Keton entspricht 6 μMol Jod. — Während vorstehend die gesamten Ketone nach Oxydation der sekundären Alkohole ermittelt werden, bestimmt man das Aceton allein colorimetrisch mit Salicylaldehyd, indem man zu 0,5 ml des letzten Destillates 1,5 ml Wasser, 2 ml 11,3 n Kalilauge und 1 ml Salicylaldehydlösung (10 ml Salicylaldehyd in 142 ml 95 grädigem Äthanol) zugibt. Eine zur selben Zeit angesetzte Vergleichsreihe wird mit der Probe 1 Std bei 50° C im Wasserbad erwärmt. Nach Kühlen in Eiswasser (5 min) und Verdünnen mit 10 ml Wasser werden die Färbungen bei 546 mμ ausgemessen. Unter diesen Bedingungen reagiert Methyläthylketon nicht. — Beide Ketone lassen sich als Dinitrophenylhydrazone papierchromatographisch trennen und nachweisen.

[1] Chim. analytique **40**, 156—158 (1958). Fac. Sci., Bordeaux (Frankreich). B. Rossmann

Die Eiweißstoffe des Weines haben J. Koch und G. Bretthauer[1] papierchromatographisch untersucht. Es wird über die Zusammensetzung des bei der Kurzzeiterhitzung entstehenden Wärmetrubes wie auch des natürlichen

Eiweißtrubes berichtet. In beiden Fällen sind 17 verschiedene Aminosäuren nachgewiesen worden, die am Aufbau der Eiweißstoffe beteiligt sind. Für den *papierchromatographischen Nachweis* nehmen die Verff. die im Wein nach Voit fällbaren Stickstoffsubstanzen (Roheiweiß) aus 300 ml Wein in 100 ml Wasser auf, dialysieren bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion gegen Wasser, hydrolysieren das im Vakuum zur Trockne eingeengte Dialysat mit 30 ml 25%iger Salzsäure in Gegenwart von 200 mg $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 4 Std, befreien das Hydrolysat durch Schwefelwasserstoff vom Zinn und nehmen es nach nochmaligem Einengen im Vakuum in 0,5 ml Wasser auf. Für die Übersichtschromatogramme benutzen die Verff. Papier von Schl. & Sch. 2043 b Gl, als Lösungsmittel dient sek. Butanol—Ameisensäure (88%)—Wasser (75 + 15 + 10), im absteigenden Verfahren. *Asparaginsäure, Glykokoll* und *Serin, Alanin, Glutaminsäure* und *Threonin* werden nach E. F. McFarren[2] auf demselben mit Puffer von p_H 12 behandelten Papier (Lösungsmittel: auf p_H 12 gepufferte Phenollösung, Sprühreagens: Ninhydrin) getrennt. Um *Leucin* und *Isoleucin, Methionin* und *Prolin* nachzuweisen, wird Papier (siehe oben) und Lösungsmittel Benzylalkohol—Butanol (1 + 1) auf p_H 8,4 gepuffert, als Sprühreagens dient Ninhydrin. Die basischen Aminosäuren *Arginin, Histidin, Lysin, Ornithin* treten nach Besprühen mit Folins Reagens (Fa. Merck; 1,2-naphthochinon-4-sulfosaures Natrium) und diazotierter Sulfanilsäure nach F. Cramer[3] durch charakteristische Färbungen in Erscheinung. Auch im natürlich auftretenden Trub haben die Verff. die gleichen Aminosäuren nachgewiesen wie im Wärmetrub. Die Verff. geben den Eiweißgehalt des natürlichen Trubs mit etwa 40—50% an und schließen, daß dieser auch in bezug auf die reduzierenden Substanzen und Gerbstoffe der Zusammensetzung des Wärmetrubs nahekommt. Als *reduzierende Begleitsubstanzen* des Wärmetrubes ist nach Hydrolyse mit n-Salzsäure und Entfernung der Säure über Amberlite JR-4 B chromatographisch (absteigendes Verfahren, Lösungsmittel: Butanol—Eisessig—Wasser [40 + 10 + 50], Entwickler: Anilinphthalat und Naphthoresorcin-Trichloressigsäure) *Galakturonsäure, Galaktose* und *Arabinose* nachgewiesen worden. Sie machen im weinsteinfreien Trub etwa 12,3—14,7% der Trockenmasse aus und sind in weinsteinhaltigen Truben deutlich höher (20,4%). Ein erhöhter Aschegehalt läßt auf Weinstein schließen. Kalium, Natrium und Calcium werden flammenphotometrisch bestimmt. Der Gerbstoffgehalt, der bei weinsteinfreien Truben höher (2,99—3,70%) als bei weinsteinreichen (2,25%) ist, wird nach Lösen des Trubes unter Erwärmen in 12,5%iger Phosphorsäure nach W. Diemair, H. Janecke und G. Krieger[4] photometrisch bestimmt.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **106**, 272—280 (1957). Inst. Obst- u. Gemüseverwertung, Geisenheim (Rheingau). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 168 (1951); vgl. diese Z. **136**, 363 (1952). — [3] Die Papierchromatographie, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1953. — [4] Diese Z. **133**, 346 (1951). Hanna Ritzel

Über die Identifizierung einzelner Öle und den Nachweis von Verfälschungen in Speiseölen mittels IR-Spektroskopie berichten J. G. Bartlet und J. H. Mahon[1]. — Zur *Ausführung der Bestimmung* werden 2,5 g der Ölprobe in einem 25 ml-Meßkolben mit Tetrachlorkohlenstoff zur Marke verdünnt. Die Absorption wird gegen eine Vergleichszelle, die 2,5 g reines Olivenöl in 25 ml desselben Lösungsmittels enthält, von 900—1200 cm^{-1} gemessen (d = 0,5 mm, Natriumchloridzellen). Wegen der zum Teil nur geringen Unterschiede der Absorptionsspektren ist auf genaue Einwaagen und Konstanthaltung der apparativen Einstellungen (Perkin-Elmer, Modell 21) besonders zu achten[2]. Zusätze von 10% Rapsöl zu Olivenöl können mit guter Genauigkeit nachgewiesen werden. Die Analysendauer beträgt etwa 10 min. Untersucht werden 29 pflanzliche Öle, 11 tierische Fette und 8 hydrierte Fette. Die Arbeit enthält eine sehr ausführliche Diskussion

der bekannten Vorteile und der praktischen Anwendung der Differentialmethode in der IR-Spektroskopie bei der Analyse von Speiseölen, die Spektren der untersuchten Ölen, gemessen gegen Olivenöle, von 900—1200 cm^{-1} und Hinweise auf die Vorteile der IR-Spektroskopie, wenn andere Methoden (Jodzahl, Refraktion und Verseifungszahl) versagen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 450—459 (1958). Food and Drug Directorate, Ottawa, Ontario (Canada). — [2] Bartlet, J. C.: Nature (London) **180**, 1071 (1957); vgl. diese Z. **163**, 219 (1958). H. Specker

Als analytisches Hilfsmittel in der Milchforschung ist von D. Merten und H. Lagoni[1] die *Kupferchlorid-Kristallisation* auf ihre Verwendbarkeit untersucht worden. Für den Kristallisationsansatz wurde folgende Zusammensetzung als zweckmäßig ermittelt: 5 ml Wasser bidest., 0,15 ml Magermilch und 1 ml 30%ige Kupfer(II)-chloridlösung. Dieser Ansatz wird in eine Kristallisationsschale zur Kristallisation gegeben. Auf die Reinigung der Schale ist besondere Sorgfalt zu verwenden. Die Kristallisation hat stets unter den gleichen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen zu erfolgen. Geringe Unterschiede in der Vorbehandlung der Magermilch zeigten sich schon in deutlichen Veränderungen des Kristallbildes an. Mit dieser Methode lassen sich bereits kleine Änderungen an den Inhaltsbestandteilen registrieren.

[1] Milchwissenschaft **13**, 159—161 (1958). Bundesforsch.-Anstalt Milchwirtschaft, Kiel. L. Acker

Zur Bestimmung des ^{90}Sr-Gehaltes von Milch und Milchpräparaten fällt A. Miserez[1] nach vorhergehender nasser Veraschung das beim Zerfall des ^{90}Sr auftretenden ^{90}Y durch Kochen der Lösung mit Ammoniak in Gegenwart von inaktivem Yttrium als Spurenfänger. Um Mitfällung von Thorium, Uran und Seltenen Erden zu vermeiden, wird die Lösung vor der Fällung noch mit inaktivem Strontium als „hold back carrier" versetzt. Da die Halbwertszeit von ^{90}Y 63 $\pm$ 2 Std beträgt, läßt sich mit guter Genauigkeit dessen Menge durch Messung der Radioaktivität bestimmen. Nach diesem Verfahren untersuchte Trockenpräparate aus den Jahren 1954—1956 haben eine Erhöhung des ^{90}Sr-Gehaltes auf etwa das 4fache gezeigt, und zwar von 2 $\mu\mu$c/l (1954) auf 8,7 $\mu\mu$c/l (1956).

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **48**, 468—477 (1957). Öffentl. Hyg.-Dienst., Bern (Schweiz). H. Wunderlich

Den papierchromatographischen Nachweis der freien Aminosäuren des Milchserums führt H. F. Hetzel[1] nach Vorreinigung über Ionenaustauscher durch. Die Vorreinigung ist zur Abtrennung von den Oligopeptiden erforderlich. — *Arbeitsweise.* Das proteinfreie Milchserum wird gewonnen, indem man die Milch mit Hilfe von 0,1 n Salzsäure auf p_H 4,6 einstellt und das Casein durch Zentrifugieren (5 min bei 3000 U/min) abtrennt. Nach Einstellen auf p_H 6,5 mit 2 n Natronlauge werden die Serumproteine durch Zugabe von 2 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Serum abgeschieden. Zur Abtrennung der Aminosäuren erweist sich Permutit RS besonders geeignet. Nach Elution mit 4%iger Ammoniaklösung wird schonend im Vakuum zur Trockne eingedampft. Bei der zweidimensionalen Papierchromatographie dient zunächst sek. Butanol/Ameisensäure/Wasser (75:15:10), dann in der zweiten Richtung das Gemisch α-Picolin/konz. Ammoniak/Wasser (70:2:28) als Fließmittel. Zum Sichtbarmachen wird butanolische Ninhydrinlösung benutzt. Die Flecken werden halbquantitativ ausgewertet.

[1] Milchwissenschaft **13**, 269—275 (1958). Bundesforsch.-Anstalt Milchwirtschaft, Kiel. L. Acker